LILIANA STOICESCU MARIA NEGOIU

III 492750

BAZELE CHIMIEI ANORGANICE

Caiet de lucrări practice

Editura Universităţii din Bucureşti

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

LILIANA STOICESCU MARIA NEGOIU

BAZELE CHIMIEI ANORGANICE

Caiet de lucrări practice

Editura Universităţii din Bucureşti
2003

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

Biblioteca Centrală Universitară
"Carol I" Bucureşti
Cota II 492 750

Referenţi ştiinţifici: prof. dr. Angela KRIZA
prof. dr. Tudor ROŞU

652/12

© Editura Universităţii din Bucureşti.
Şos. Panduri, 90-92, Bucureşti – 050663; Telefon/Fax: 410.23.84
E-mail: editura@unibuc.ro
Internet: www.editura.unibuc.ro

B.C.U. "CAROL I" BUCUREŞTI
C20126706

Descrierea CIP a Bibliotecii Naţionale a României
STOICESCU, LILIANA
Bazele chimiei anorganice: caiet de lucrări practice / Liliana Stoicescu, Maria Negoiu – Bucureşti: Editura Universităţii din Bucureşti, 2003
Bibliografie
ISBN 973-575-829-6

I. Negoiu, Maria

546

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

CUPRINS

1. Noţiuni introductive: Măsuri de protecţie a muncii; Caietul de laborator; Ustensile de laborator; Operaţii fundamentale în laboratorul de chimie anorganică 5
1. 1. Măsuri de protecţie a muncii 5
1. 2. Acţiunea toxică a substanţelor utilizate în laborator 8
1. 3. Caietul de laborator 10
1. 3. 1. Referatul lucrării de laborator 10
1. 3. 2. Interpretarea datelor experimentale 11
1. 3. 3. Reprezentări grafice 13
1. 4. Ustensile de laborator: descriere şi mod de folosire 17
1. 5. Operaţii fundamentale în laboratorul de chimie anorganică 21
1. 5. 1. Măsurarea temperaturii 21
1. 5. 2. Măsurarea volumelor 22
1. 5. 3. Măsurarea masei 22
1. 5. 4. Încălzirea vaselor şi a instalaţiilor 23
1. 5. 5. Filtrarea 23
1. 5. 6. Uscarea solidelor 24
2. Substanţe pure şi amestecuri de substanţe: Separare şi purificare; Determinarea constantelor fizice 25
2. 1. Metode de purificare a substanţelor 26
2. 1. 1. Metode de purificare a substanţelor solide 26
2. 1. 1. 1. Sublimarea 26
2. 1. 1. 2. Recristalizarea 27
2. 1. 2. Metode de purificare a substanţelor lichide 31
2. 1. 3. Metode de separare a amestecurilor de substanţe 32
2. 2. Determinarea constantelor fizice ale substanţelor 37
2. 2. 1. Determinarea densităţii 37
2. 2. 2. Determinarea temperaturii de topire 39
3. Mărimi şi legi fundamentale 42
3. 1. Masă atomică. Masă moleculară 42
3. 1. 1. Calcularea masei atomice a unui metal pe baza determinării căldurii specifice a acestuia 42
3. 1. 2. Calcularea masei moleculare a unui gaz pe baza determinării densităţii relative a gazului în raport cu alt gaz 44

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

3. 1. 3. Determinarea masei moleculare prin metode care se bazează pe proprietățile coligative ale soluțiilor 47
3. 2. Legile chimiei 52
3. 2. 1. Legea conservării masei 52
3. 2. 2. Legile proporțiilor 54
3. 2. 2. 1. Legea proporțiilor constante 54
3. 2. 2. 2. Legea proporțiilor multiple 56
3. 2. 2. 3. Legea proporțiilor echivalente 57
3. 3. Legile gazelor 66
4. Soluții 72
4. 1. Concentrația soluțiilor 72
4. 2. Solubilitatea substanțelor chimice 76
4. 3. Efecte ale interacțiunii solvent-solvat 80
4. 4. Electroliți 83
5. Reacții chimice în chimia anorganică 89
5. 1. Tipuri de reacții chimice în chimia anorganică 89
5. 2. Reacții redox 93
6. Efecte termice 101
7. Cinetica chimică 107
8. Echilibrul chimic 111
Bibliografie 120

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

1. NOŢIUNI INTRODUCTIVE:
Măsuri de protecţie a muncii
Caietul de laborator
Ustensile de laborator
Operaţii fundamentale în laboratorul de chimie anorganică

1. 1. Măsuri de Protecţie a Muncii

În mod inerent, chimia experimentală este periculoasă; multe experienţe pot deveni adevărate pericole dacă nu se cunoaşte natura materialelor utilizate şi nu se execută cu atenţie manipularea acestora.

Studenţii care efectuează lucrări practice în laboratorul de chimie anorganică trebuie să cunoască:
- regulamentul de funcţionare a laboratorului;
- măsurile privind protecţia muncii, paza şi stingerea incendiilor;
- lucrările care vor fi efectuate;
- modul de funcţionare a instalaţiilor sau aparatelor şi natura substanţelor cu care vor fi efectuate lucrările.

Pentru prevenirea accidentelor se vor respecta următoarele reguli:

- *Pentru protecţia personală, în laborator se poartă obligatoriu halat.* Halatul poate fi de culoare albă sau albastră. Se recomandă utilizarea halatelor nici prea largi, nici prea strâmte, cu o lungime medie. În timpul lucrului halatul se va încheia la toţi nasturii. În buzunarul halatului va exista o cârpă de laborator curată.

În laborator nu se va sta cu părul lung lăsat liber.

În laborator nu este permisă purtarea lentilelor de contact, deoarece substanţele chimice iritante pot pătrunde sub lentilele de contact, provocând ochilor leziuni foarte grave.

- *Experienţele vor fi efectuate numai cu cantităţile de substanţe, concentraţiile şi ustensilele indicate în referate.*
- *Experienţele vor fi efectuate numai în vase curate. Înainte de utilizare se va citi eticheta de pe flaconul cu reactiv.*

Substanţele luate în exces nu vor fi turnate înapoi în flacon.

Nu se introduce nici un obiect în flacoanele de reactivi, cu excepţia pipetei (pentru lichide) sau a spatulei (pentru substanţele solide).

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

- *Flacoanele cu substanţe chimice nu se apucă de dop sau de capac (chiar dacă sunt înfiletate), ci se cuprind cu mâna (pentru capacităţi de până la 1000 g), eticheta fiind îndreptată spre podul palmei.*
- *Orice accident sau incendiu trebuie anunţat profesorului.*

În cazul în care se răstoarnă o sticlă cu reactivi sau are loc o stropire cu substanţe chimice, locul se va curăţa imediat în felul următor:

a) dacă un acid cade pe îmbrăcăminte, ea se clăteşte cu apă, iar apoi se neutralizează cu o soluţie de bicarbonat de sodiu;

b) dacă o bază cade pe îmbăcăminte, aceasta se clăteşte cu apă, iar apoi se neutralizează cu o soluţie de acid acetic diluat;

c) dacă îmbrăcămintea se stropeşte cu soluţii colorate de substanţe oxidante ($KMnO_4$, $K_2Cr_2O_7$, $FeCl_3$, I_2, etc.) sau de reducători (acetat de plumb, sulfuri ale metalelor tranziţionale etc.) locul se umectează cu apă, apoi se freacă cu cristale de substanţe reducătoare incolore (acid oxalic, tiosulfat de sodiu, sulfit de sodiu etc.) respectiv cu substanţe slab oxidante incolore (hipoclorit de sodiu, clorură de var, apă oxigenată diluată, etc.), după care locul se spală cu apă călduţă prin tamponare.

Utilizarea halatelor lungi, cu nasturi la mâneci, permite protejarea eficientă a hainelor.

În cazul stropirii sau contactului cu soluţii corozive a corpului (mâini, faţă, gât) se procedează astfel:

a) dacă soluţia este a unui acid tare (în afară de H_2SO_4 concentrat, care mai întâi se şterge repede cu o batistă sau cu o cârpă curată şi apoi se spală cât mai bine cu apă), locul atins se spală bine cu apă, după care se neutralizează repede cu o soluţie de $NaHCO_3$ sau NH_4OH 2% prin tamponare, apoi se clăteşte locul cu apă curată;

b) dacă soluţia este a unei baze tari, locul se spală bine sub jet de apă, apoi se neutralizează prin tamponare cu o soluţie de acid boric 3-5%, iar în final se spală cu apă curată.

În cazul unui foc mic, acesta se înăbuşă cu o cârpă. Pentru focuri mai mari se va utiliza extinctorul sau vor fi chemaţi pompierii.

Dacă se aprinde îmbrăcămintea, se va intra sub duş.

- *În laborator este interzisă servirea mesei.*

  Substanţele chimice nu vor fi gustate şi nu vor fi atinse cu mâna.

  Vasele din laborator nu vor fi utilizate pentru mâncat sau băut.
- *Reacţiile în care se degajă vapori toxici vor fi efectuate în nişă.*

  Când se doreşte mirosirea unei substanţe, se va îndrepta o cantitate mică de vapori spre nas printr-o mişcare circulară a mâinii deasupra vasului.

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

- Volumele de lichide se măsoară adesea cu pipetele. În lipsa parei de cauciuc, pipeta se umple prin aspirație cu gura. *Nu este permisă pipetarea cu gura a soluțiilor sau a altor lichide corozive sau toxice; se va folosi para de cauciuc.*

În cazul aspirării în gură, se elimină repede soluția și se clătește cu multă apă, după care se neutralizează cu o soluție de $NaHCO_3$ 3% în cazul acizilor sau cu o soluție de acid acetic 3% în cazul bazelor, prin spălări repetate. Dacă s-a ingerat o cantitate cât de mică de soluție corozivă sau alt lichid toxic, accidentatul va fi transportat de urgență la spital.

- *Nu se va îndrepta niciodată spre sine sau spre altă persoană gura eprubetei în care se efectuează un experiment*, pentru a evita stropirea în cazul încălzirii neuniforme și bruște.
- *La diluarea H_2SO_4 concentrat se toarnă acidul în apă* și nu invers, și aceasta cu încetul și sub agitare continuă.
- *Când este necesară introducerea unui tub de sticlă (sau a unui termometru) într-un dop de cauciuc trebuie protejate mâinile prin înfășurarea tubului într-o cârpă și trebuie să se țină într-un punct cât mai apropiat de capătul care va fi introdus. De asemenea, se va folosi un lubrifiant (apă cu săpun, vaselină etc.) pentru a ușura introducerea.*
- *În laborator este interzis fumatul sau aprinderea nejustificată a chibriturilor sau a altor surse de foc. Traversarea laboratorului cu hârtii aprinse este cu desăvârșire interzisă.*
- *Aprinderea becurilor de gaz se va face cu chibrit, care apoi se va stinge înainte de a fi aruncat la gunoi.*
- *Nu se va lucra cu substanțe inflamabile (eter etilic, acetonă, alcooli) în apropierea focului.*
- *Se va evita folosirea aparatelor electrice defecte, cu ștecker sparte, cu cordonul neizolat, precum și introducerea ștecker-elor în priză cu mâna udă sau cu ștecker-ul udat accidental.*

În cazul electrocutării, accidentatul se scoate din zonă fiind apucat de haine, de păr sau cu ajutorul unor materiale izolante. Apoi i se deschide gura, i se prinde limba pentru a nu se sufoca și i se face respirație artificială.

- *Vor fi evitate traumatismele care apar de obicei datorită căderilor prin alunecare (în zona chiuvetei, când pardoseala este umedă).* În laborator pot surveni luxații la mâini și picioare, precum și fracturi. În toate cazurile, accidentatului i se imobilizează brațul sau piciorul cu două atele, iar în cazul fracturilor deschise se aplică un garou. Accidentatul se transportă de urgență la spital.
- *La sfârșitul experimentului vor fi închise sursele de încălzire și robinetele de apă. Se va face ordine pe masa de lucru și mâinile vor fi spălate cu apă și săpun.*

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

1. 2. Acţiunea Toxică a Substanţelor Utilizate în Laborator

Majoritatea substanţelor chimice utilizate în laboratoarele de chimie prezintă acţiune toxică. Intoxicaţiile trebuie prevenite şi de aceea trebuie cunoscut potenţialul toxic al fiecărei substanţe.

Acidul azotic concentrat este incolor sau alb-gălbui, cu miros caracteristic, sufocant. El conţine cel puţin 65% HNO_3. Acidul azotic este un puternic coroziv şi în acelaşi timp un oxidant, provocând leziuni ale pielii, a căror severitate depinde de concentraţia acidului şi de durata de contact. Arsurile cu acid azotic sunt foarte dureroase şi se vindecă greu. Leziunile sunt colorate în galben datorită reacţiei xantoproteice. Soluţiile diluate pot provoca eczeme. În caz de stropire cu acid azotic, decontaminarea tegumentelor sau a globilor oculari se face cu apă de la robinet (minimum 15 minute), apoi cu ser fiziologic 9‰ (30 de minute). În caz de ingerare se administrează imediat, per os, cantităţi mari (minimum 2 L) de apă de la robinet, lapte, suspensie de oxid de magneziu sau hidroxid de aluminiu. Sunt contraindicate spălăturile gastrice, ingerare de bicarbonat de sodiu, aplicarea de soluţii alcaline pe leziunile cutanate, în scop de neutralizare.

Acidul clorhidric este un gaz cu miros specific, înţepător. Acidul clorhidric concentrat este o soluţie de 35-37% HCl gazos în apă. Acidul clorhidric este un produs coroziv puternic, care produce arsuri ale pielii şi membranelor mucoase, gravitatea acestora fiind determinată de concentraţia soluţiei. Inhalarea de vapori de acid clorhidric determină intoxicaţia acută care provoacă usturimi ale ochilor, nasului şi gâtului, apoi tuse violentă şi senzaţie de sufocare. Ingerarea de soluţii concentrate de acid clorhidric provoacă esofago-gastrită acută corozivă, care se manifestă prin dureri violente la deglutiţie, vărsături negricioase, colici abdominale.

În cazul inhalării de vapori de acid clorhidric se scoate intoxicatul din mediul toxic şi se aplică oxigenoterapie. În caz de ingerare se administrează imediat, per os, cantităţi mari de apă de la robinet, lapte, suspensie de oxid de magneziu sau hidroxid de aluminiu. În caz de stropire, decontaminarea tegumentelor sau a globilor oculari se face cu apă de la robinet (minimum 15 minute), apoi cu ser fiziologic 9‰ (30 de minute).

Acidul sulfuric este un lichid uleios, incolor când este pur şi uşor brun când este impur. Acidul sulfuric este o substanţă corozivă tipică. În contact cu pielea produce arsuri. Profunzimea leziunilor depinde de concentraţia acidului şi de timpul de contact cu ţesutul atacat. Inhalarea de vapori de acid sulfuric produce hipersecreţie nazală, strănut, senzaţie de arsură la nivelul fundului gâtului, tuse. Contactul vaporilor de acid sulfuric cu globii oculari produce lăcrimare şi congestie conjunctivală, iar contactul cu soluţia de acid sulfuric determină arsuri grave, putând duce la pierderea vederii. Ingerat, acidul sulfuric produce esofago-gastrită acută corozivă gravă, care se vindecă greu.

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

Leziunile provocate de contactul acidului sulfuric cu pielea se spală imediat cu cantităţi mari de apă, timp de 10-15 minute, apoi cu ser fiziologic 9‰. Se va evita spălarea cu soluţii alcaline neutralizante, care în reacţie cu acidul sulfuric dezvoltă căldură şi pot agrava leziunile existente. În caz de inhalare a vaporilor de acid sulfuric se va scoate bolnavul din zona poluată. În caz de ingestie se administrează per os, cantităţi mari (minimum 2 L) de apă, lapte, suspensie de oxid de magneziu sau de hidroxid de aluminiu.

Alcoolul metilic este un lichid incolor, inflamabil, volatil, cu miros asemănător cu al alcoolului etilic, dar mai puternic şi mai iritant. Alcoolul metilic este deosebit de toxic; consumat în cantităţi mici provoacă orbirea, iar în cantităţi mai mari - moartea (doza letală: 0.15 g/kg corp). Intoxicaţia acută prin inhalare este cea mai frecventă şi ea provoacă iritarea mucoaselor nazale şi oculare, greţuri, ameţeli, dureri de cap şi tulburări digestive. Aceste simptome dispar rapid dacă accidentatul este scos din atmosfera poluată. În intoxicaţia acută prin ingestia unei cantităţi mai mari de 30-50 mL metanol, după o perioadă de latenţă care variază de la 40 de minute la câteva ore, bolnavul prezintă cefalee, vertij, dureri abdominale şi în cele din urmă, comă profundă.

În intoxicaţiile prin ingestie se practică imediat spălătura gastrică cu suspensie de cărbune activ 5% în soluţie de bicarbonat de sodiu 5%.

Acidul oxalic se prezintă sub formă de cristale incolore, solubile în apă. Este toxic. Acidul oxalic acţionează asupra inimii, deoarece în sânge şi ţesuturi precipită ionii de calciu. Intoxicaţia se manifestă prin următoarele simptome: crampe, respiraţie grea, inflamarea rinichilor şi pierderea cunoştinţei. Se tratează prin administrare de calciu.

Hidroxidul de sodiu este o substanţă solidă, albă, cristalină, fără miros. Hidroxidul de sodiu este o substanţă puternic corozivă. Inhalarea de praf de hidroxid de sodiu provoacă leziuni grave ale tractului respirator, care se manifestă prin traheo-bronşită acută. Hidroxidul de sodiu ingerat produce leziuni grave ale mucoaselor tubului digestiv, care fac ca deglutiţia să fie chinuitoare şi adesea imposbilă. În contact cu pielea şi globii oculari produce arsuri severe; ele durează mult şi se vindecă greu. În cazul ingerării de hidroxid de sodiu se administrează imediat, per os, cantităţi mari de apă de la robinet sau lapte, după care se provoacă vărsături. În cazul unui contact direct cu hidroxidul de sodiu, pielea se va spăla imediat cu multă apă.

Iodul este solid, cristalizat, de culoare violet-neagră, cu luciu metalic. Toxicitatea iodului este foarte mare. În stare de vapori pătrunde în organism pe cale respiratorie, iar ca tinctură, pe cale digestivă. Inhalarea de vapori de iod produce iritaţia mucoasei tractului respirator, conjunctivelor, pielii şi chiar edem pulmonar acut. La ingerarea de tinctură de iod apare gust metalic, apoi arsuri în gură, vărsături, diaree. Contactul pielii cu cristale sau soluţii concentrate de iod este urmat de apariţia de leziuni asemănătoare cu arsurile termice. Ulceraţiile

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

pielii se vindecă greu, deoarece iodul are o mare putere de penetrație și rămâne fixat în țesuturi.

În cazul inhalării de vapori de iod se scoate bolnavul din mediul toxic și se aplică oxigenoterapie, repaos absolut, aerosoli cu tiosulfat de sodiu. La ingerare se administrează oral mari cantități de amidon; apoi se face spălătură gastrică cu soluție de tiosulfat de sodiu 1% (câte 300 mL), până la dispariția culorii albăstrui a amidonului. Tegumentele arse se spală din abundență cu apă caldă, apoi cu soluție de tiosulfat de sodiu 1%.

Oxizii azotului (NO, NO_2, N_2O_3, N_2O_5) sunt gaze care se găsesc de obicei sub formă de amestec de culoare brun-roșiatică. Ei acționează în mod caracteristic asupra plămânilor. Cazurile ușoare de intoxicație se manifestă prin tuse și o stare generală rea, care dispare repede prin inspirarea aerului curat.

Mercurul este un metal alb, lucios ca argintul, lichid la temperatura camerei, emițând vapori chiar la această temperatură. Mercurul poate să pătrundă în organism pe cale respiratorie sau digestivă. Cazurile de intoxicație acută prin inhalare de vapori de mercur se caracterizează prin febră, tuse, dureri abdominale, diaree, oboseală. La ingerare de compuși organo-mercurici predomină simptomatologia nervoasă: pareze, convulsii, etc. La intoxicația acută prin ingerare se aplică spălătura gastrică cu apă bicarbonatată 25% sau rongalită 5% (formaldehid-sulfoxilat de sodiu); spălătura este eficientă dacă se face în prima oră de la ingerare.

Sărurile de crom provoacă iritarea căilor respiratorii. Sărurile de Cr(VI) pot determina, la expunere în timp, cancere bronho-pulmonare. Contactul cu pielea provoacă răni care se vindecă greu.

1. 3. Caietul de Laborator

1. 3. 1. Referatul lucrării de laborator

Chimia este o știință experimentală. Este necesară înregistrarea clară și concisă a observațiilor și rezultatelor experimentale. În mod obișnuit, aceasta se face într-un caiet de laborator. Este foarte important ca fiecare experiență să fie datată și fiecare observație să fie înscrisă în momentul în care a fost făcută. Pentru a înregistra date experimentale nu este indicată utilizarea foilor detașate. Observațiile, calculele și rezultatele trebuie înregistrate astfel încât experiențele efectuate și interpretarea acestora să fie înțelese de oricine, dacă vor fi consultate mai târziu.

După terminarea experienței se face un referat. În ceea ce privește partea experimentală, referatul trebuie să descrie teoria și metoda experimentală aplicată și să rezume faptele concrete experimentale. Referatul trebuie să se termine cu un rezumat și o concluzie generală sau cu un rezultat numeric. De asemenea, va fi

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

prezentată o discuție asupra rezultatelor obținute pe baza datelor experimentale, care să cuprindă comentarii privind erorile posibile și limitările metodei experimentale.

1. 3. 2. Interpretarea datelor experimentale

Orice măsurătoare fizică este susceptibilă de un anumit grad de incertitudine. Modificarea procedeului și utilizarea altei aparaturi pentru efectuarea măsurătorilor pot mări gradul de incertitudine. *Precizia* și *exactitatea* reprezintă două concepte esențiale pentru interpretarea datelor experimentale.

Precizia este un criteriu de măsurare a reproductibilității unei măsurători. Dacă diferența între măsurători repetate este mare, precizia este mică. O precizie bună nu înseamnă și că măsurătoarea este exactă, deoarece este posibil să se facă mereu aceeași greșeală.

Adeseori, precizia este măsurată pe baza abaterii medii, care se determină parcurgând următoarele etape:

- pentru o serie de măsurători (3 sau mai multe) se determină valoarea medie. Media este valoarea numerică obținută prin împărțirea sumei valorilor unei serii de măsurători identice la numărul de rezultate individuale din serie. Un alt termen cu același înțeles este "media aritmetică". Media $\bar{x}$ este calculată cu ajutorul formulei:

$$\bar{x} = \frac{\sum_{i=1}^{n} x_i}{n} \qquad (1)$$

$\bar{x}$: valoarea medie a n măsurători individuale $x_1, x_2, \ldots, x_n$.

- pentru fiecare măsurătoare se determină abaterea sa de la valoarea medie $\left|x_i - \bar{x}\right|$.

- se determină abaterea medie, care este media abaterilor de la media aritmetică, fără a ține seama de semn. Abaterea medie este calculată cu relația:

$$\text{abaterea medie} = \frac{\sum_{i=1}^{n} \left|x_i - \bar{x}\right|}{n} \qquad (2)$$

În final, se determină abaterea medie relativă:

$$\text{abaterea medie relativă, \%} = \frac{\text{abaterea medie}}{\text{valoarea medie}} \cdot 100 \qquad (3)$$

Exemplu: Prin determinarea concentrației unui acid necunoscut prin titrare cu o bază au fost efectuate 4 măsurători. Au fost obținute următoarele rezultate:

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

0.1025 M, 0.1018 M, 0.1020 M şi 0.1024 M. Să se calculeze valoarea medie şi abaterea medie.

Rezolvare:

- Valoarea medie:

$$\bar{x} = \frac{0.1025 + 0.1018 + 0.1020 + 0.1024}{4}$$

$$\bar{x} = 0.1022 \text{ M}$$

- Abaterea medie:

$$\text{abaterea medie} = \frac{|0.1025 - 0.1022| + |0.1018 - 0.1022| + |0.1020 - 0.1022| + |0.1024 - 0.1022|}{4}$$

abaterea medie = 0.0003

Abaterea medie indică o incertitudine a măsurătorii. Prin urmare, concentraţia acidului necunoscut nu este exact 0.1022 M, ci variază de la 0.1019 M la 0.1025 M şi poate fi indicată astfel: 0.1022 ± 0.0003 M.

- Abaterea medie relativă:

$$\text{abaterea medie relativă, \%} = \frac{0.0003}{0.1022} \cdot 100 = 0.3\%$$

Exactitatea este un criteriu de măsură a abaterii valorii măsurate de la valoarea adevărată.

Eroarea este diferenţa dintre valoarea măsurată şi valoarea teoretică (reală).

Eroarea relativă (eroare, %) este definită astfel:

$$\text{eroare, \%} = \frac{\text{eroare}}{\text{valoare exactă}} \cdot 100 \qquad (4)$$

În exemplul anterior se presupune că valoarea reală este 0.1014 M. Deoarece eroarea este egală cu diferenţa dintre valoarea măsurată şi valoarea reală, în acest caz este 0.1022 - 0.1014 = +0.0008. Eroarea relativă este:

$$\text{eroare, \%} = \frac{0.0008}{0.1014} \cdot 100 = +0.8\%$$

Semnul erorii (+ sau -) arată că valoarea măsurată este mai mare sau mai mică faţă de valoarea reală.

În cazul exemplului anterior se observă că eroarea relativă, care măsoară exactitatea experimentului, este mai mare decât precizia. Aceasta este o indicaţie a existenţei unor erori sistematice, care pot fi corectate. Când vor fi eliminate toate erorile sistematice, exactitatea va fi comparabilă cu precizia experimentului, care este o măsură a erorilor întâmplătoare. Astfel, exactitatea experimentului este corelată cu precizia (erorile întâmplătoare), indicând o contribuţie suplimentară a erorilor sistematice.

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

Erorile întâmplătoare sunt întâlnite când o măsurătoare este repetată şi valorile rezultate nu corespund în mod exact. Motivele pentru care apar nepotriviri între măsurători individuale trebuie să fie aceleaşi pentru care apar nepotriviri între acestea şi valoarea reală. Erorile întâmplătoare sunt experimentale sau accidentale şi includ erori rezultate din condiţiile experimentale sau din aplicarea unui procedeu impropriu pentru măsurare.

Erorile sistematice apar în cazul în care toate valorile individuale au o eroare de aceeaşi mărime. Ele sunt datorate procedeului aplicat sau sunt rezultatul erorilor de calibrare a instrumentului.

Erorile întâmplătoare şi sistematice sunt prezente în foarte multe experimente. Uneori, ambele tipuri de erori pot proveni din aceeaşi sursă. Dacă la un anumit procedeu experimental intervin numai mici erori întâmplătoare, acesta poate fi considerat precis; dacă erorile sistematice sunt mici, procedeul se consideră exact.

Erorile nepermise sunt erorile ce pot fi evitate, rezultând din citiri greşite la aparate sau balanţe, din lipsa condiţiilor experimentale corespunzătoare sau din calcule incorecte.

1. 3. 3. Reprezentări grafice

Pentru a construi un grafic, vor fi respectate următoarele reguli:

- Prin convenţie, variabila independentă este reprezentată pe abscisă (axa x). Variabila independentă este cea care poate fi controlată în timpul unui experiment. Variabila dependentă este cea măsurată în cadrul experimentului.
- Scala fiecărei axe va fi ajustată astfel încât graficul să se încadreze în pagină.
- Axele vor fi denumite.
- Orice grafic trebuie să aibă un titlu. Când se stabileşte titlul unui grafic, se menţionează mai întâi mărimea reprezentată pe ordonată (axa y).
- Punctele obţinute vor fi indicate sub forma unui cerc mic sau a unui asterisc.
- Punctele obţinute nu vor fi unite. Se va trasa printre puncte dreapta (sau curba) cea mai probabilă.

Exemplu: Să se reprezinte grafic variaţia solubilităţii $K_2Cr_2O_7$ în funcţie de temperatură, pe baza datelor din tabelul 1.

Tabelul 1. Valorile solubilităţii $K_2Cr_2O_7$ în funcţie de temperatură

Temperatura (°C)	30	40	50	60	70	80	90
Solubilitate (g $K_2Cr_2O_7$ în 100 g apă)	18.2	29.2	37	50.5	61.5	73	96.2

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

Rezolvare:

În acest exemplu, titlul graficului este "Variația solubilității $K_2Cr_2O_7$ (g $K_2Cr_2O_7$ în 100 g apă) în funcție de temperatură (°C)" (figura 1).

Ordonata (axa verticală sau axa y) este denumită "Solubilitate (g $K_2Cr_2O_7$ în 100 g apă)". Această axă este împărțită în increment egale, de la 10 la 100. Abscisa (axa orizontală sau axa x) este denumită "Temperatura (°C)" și este împărțită în increment egale, de la 20 la 100.

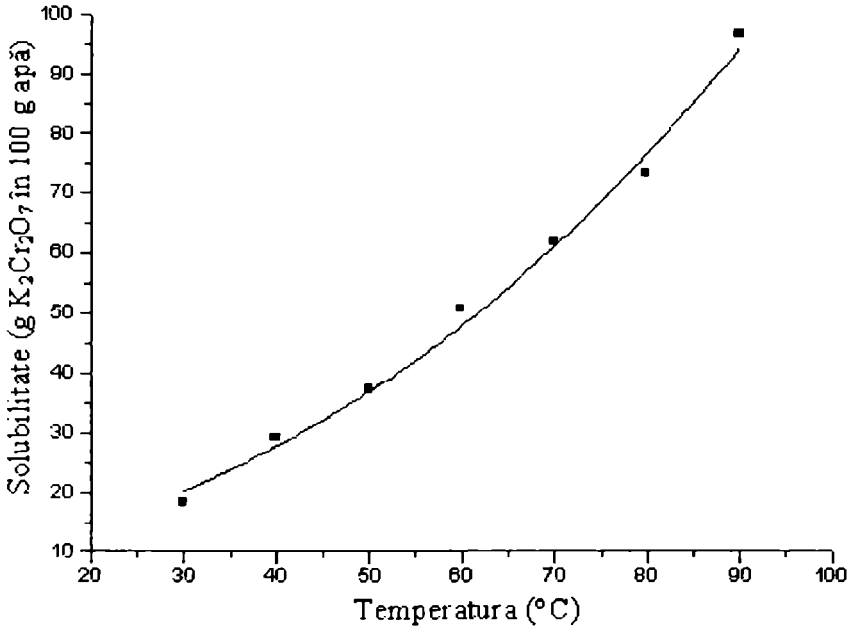


Figura 1. Variația solubilității $K_2Cr_2O_7$ (g $K_2Cr_2O_7$ în 100 g apă) în funcție de temperatură (°C)

În cazul unei serii de măsurători a unei mărimi y dependente liniar de o altă mărime x se poate obține dreapta cea mai probabilă prin metoda celor mai mici pătrate. Parametrii a și b din ecuația dreptei y = a + bx se calculează aplicând formulele:

$$b = \frac{S_{xy}}{S_{xx}} \tag{5}$$

$$a = \bar{y} - b\bar{x} \tag{6}$$

unde:

$$S_{xx} = \sum_{i=1}^{n} (x_i - \bar{x})^2 \tag{7}$$

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

$$S_{xy} = \sum_{i=1}^{n}(x_i - \bar{x})(y_i - \bar{y}) \quad (8)$$

$$\bar{x} = \frac{\sum_{i=1}^{n} x_i}{n} \quad (9)$$

$$\bar{y} = \frac{\sum_{i=1}^{n} y_i}{n} \quad (10)$$

O măsură a corelației între x şi y o oferă coeficientul de corelație R, care poate varia între 0 şi 1. Acesta se calculează după formula:

$$R^2 = \frac{S_{xy}^2}{S_{xx} \cdot S_{yy}} \quad (11)$$

unde:

$$S_{yy} = \sum_{i=1}^{n}(y_i - \bar{y})^2 \quad (12)$$

Exemplu: Să se reprezinte grafic variația concentrației esterului $CH_3COOC_2H_5$ în reacția de hidroliză, în funcție de timp, folosind datele din tabelul 2. Să se calculeze panta dreptei obținută prin reprezentarea grafică a variației concentrației esterului $CH_3COOC_2H_5$ în reacția de hidroliză, în funcție de timp.

Tabelul 2. Valorile concentrației esterului $CH_3COOC_2H_5$ în reacția de hidroliză, în funcție de timp

Concentrație ($mol \cdot L^{-1}$)	0.3	0.2	0.12	0.08	0.05
Timp (min)	0	30	60	90	120

Rezolvare:

Dreapta cea mai probabilă se obține prin metoda celor mai mici pătrate (figura 2). Pentru a calcula valoarea pantei dreptei obținută prin reprezentarea grafică a variației concentrației esterului $CH_3COOC_2H_5$ în reacția de hidroliză în funcție de timp, este necesară calcularea valorilor $\bar{x}$, $\bar{y}$, S_{xx}, S_{yy}, S_{xy} (tabelul 3).

Pentru acest exemplu, valorile parametrilor a (valoarea lui y când x = 0) şi b (valoarea pantei dreptei) din ecuația dreptei y = a + bx sunt:

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

$$b = \frac{S_{xy}}{S_{xx}} = -0.00207$$

$$a = \bar{y} - b\bar{x} = 0.274$$

Rezultă că ecuația dreptei este y = 0.274 - 0.00207x.

Valoarea coeficientului de corelație R, calculată cu ajutorul relației (11) este 0.97065 și indică o corelație bună între x și y. Aceasta se poate observa și din figura 2, deoarece punctele se înscriu bine pe dreaptă.

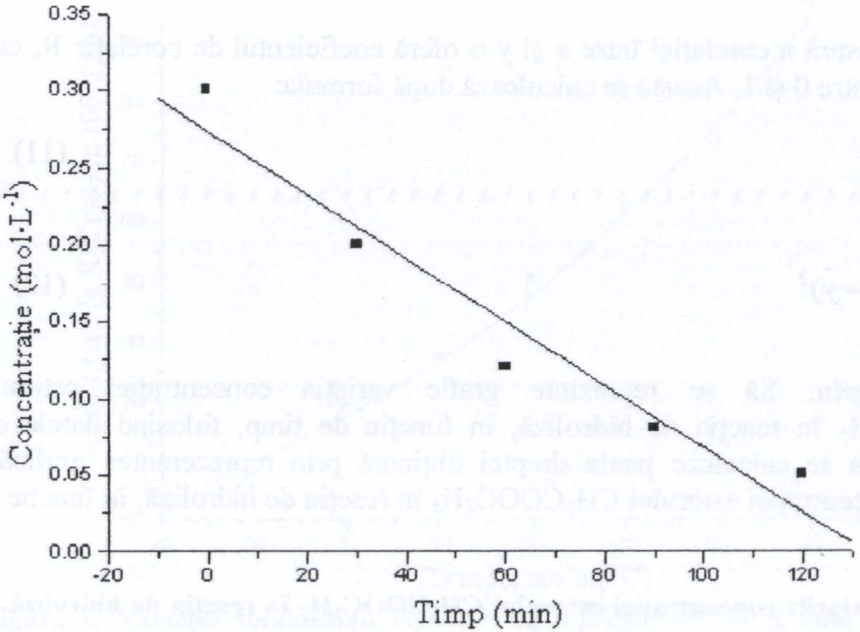


Figura 2. Variația concentrației esterului $CH_3COOC_2H_5$ în reacția de hidroliză, în funcție de timp

Tabelul 3. Valorile $\bar{x}$, $\bar{y}$, S_{xx}, S_{yy}, S_{xy}

Timp (x_i)	Concentrație (y_i)	$(x_i - \bar{x})^2$	$(y_i - \bar{y})^2$	$(x_i - \bar{x})\cdot(y_i - \bar{y})$
0	0.3	3600	0.0225	-9
30	0.2	900	0.0025	-1.5
60	0.12	0	0.0009	0
90	0.08	900	0.0049	-2.1
120	0.05	3600	0.01	-6
$\bar{x} = 60$	$\bar{y} = 0.15$	$S_{xx} = 9000$	$S_{yy} = 0.0408$	$S_{xy} = -18.6$

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

1. 4. Ustensile de Laborator: Descriere si Mod de Folosire

În laboratorul de chimie anorganică se utilizează vase, ustensile şi aparate care se pot clasifica după natura materialelor din care sunt confecţionate astfel: vase, ustensile, aparate din sticlă, din materiale ceramice, din metal, din lemn sau uneori combinate între ele.

(a) Vase şi ustensile din sticlă

Marea majoritate a lucrărilor de laborator se execută în vase din sticlă. Aceasta se explică prin faptul că sticla posedă proprietăţile caracteristice cerute de specificul proceselor chimice. Proprietăţile sticlei, ca transparenţa, pasivitatea faţă de majoritatea agenţilor chimici, o anumită rezistenţă mecanică, rezistenţă termică foarte bună, posibilitatea de curăţire după întrebuinţare, precum şi costul relativ mic în comparaţie cu alte materiale, explică frecvenţa utilizării ei la confecţionarea vaselor şi ustensilelor de laborator.

Cele mai utilizate vase şi aparate din sticlă sunt prezentate în figura 3.

- Eprubeta: se foloseşte la executarea reacţiilor chimice.
- Bagheta de sticlă: se foloseşte la amestecarea şi transvazarea lichidelor, prin scurgerea lor de-a lungul baghetei. Bagheta trebuie să fie mai lungă decât paharul în care se amestecă.
- Sticla de ceas: se foloseşte la acoperirea paharelor şi la cântărirea substanţelor solide.
- Paharele cilindrice (Berzelius): se folosesc la efectuarea reacţiilor chimice (în special cele cu formare de precipitat), la evaporări şi cristalizări.
- Paharele conice (Erlenmeyer): se folosesc la culegerea filtratelor şi la titrări.
- Baloanele:

- cu fund plat: se folosesc la efectuarea unor reacţii chimice la temperatura camerei;
- cu fund rotund, cu unul sau mai multe gâturi: se folosesc pentru efectuarea unor reacţii chimice la temperaturi ridicate, pentru distilări şi refluxări;
- cu tub lateral (Würtz): se folosesc pentru efectuarea reacţiilor chimice care au loc cu degajare de gaze şi pentru distilări simple la presiune atmosferică;
- cu tub lateral în formă de U (Klaisen): se folosesc pentru distilări la presiune redusă;
- Kjeldhal: se folosesc pentru determinarea temperaturii de topire a unei substanţe solide;
- cotate: se folosesc pentru prepararea soluţiilor de concentraţie exactă.

- Cilindrul gradat: se utilizează pentru măsurarea volumelor de lichide. Precizia de măsurare este redusă.

BIBLIOTECA CENTRALĂ UNIVERSITARĂ "CAROL I" BUCUREŞTI

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

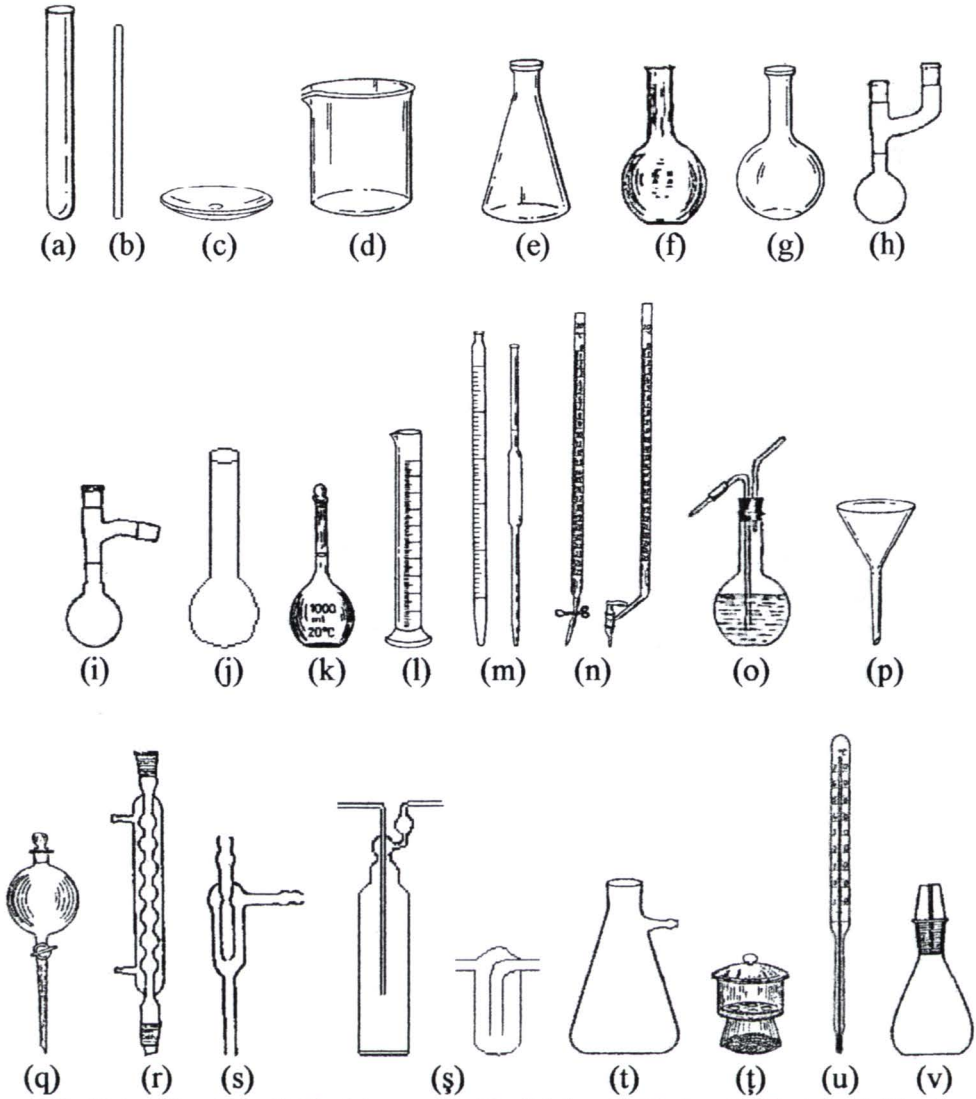


Figura 3. Ustensile din sticlă: (a) eprubetă; (b) baghetă de sticlă; (c) sticlă de ceas; (d) pahar Berzelius; (e) pahar Erlenmeyer; (f) balon cu fund plat; (g) balon cu fund rotund; (h) balon Klaisen; (i) balon Würtz; (j) balon Kjeldahl; (k) balon cotat; (l) cilindru gradat; (m) pipete; (n) biurete; (o) pisetă; (p) pâlnie de filtrare; (q) pâlnie de separare; (r) refrigerent; (s) trompă de apă; (ş) vase de siguranţă; (t) vas de trompă; (ţ) exicator; (u) termometru; (v) picnometru

- Pipetele - simple sau cu bulă: se utilizează pentru măsurarea volumelor de lichide. Precizia de măsurare este mare în cazul utilizării pipetelor cu bulă.
- Biuretele se utilizează pentru măsurarea volumelor de lichide în cazul efectuării titrărilor.

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

Există biurete:
- cu robinet: nu se folosesc pentru soluţii de hidroxizi;
- cu clemă: nu se folosesc pentru soluţii de acizi concentraţi şi soluţii oxidante.

- Stropitorul sau piseta: se utilizează pentru spălarea precipitatelor şi pentru clătirea vaselor de laborator.
- Pâlniile pot fi:

- simple: sunt utilizate pentru efectuarea filtrărilor la presiune obişnuită şi pentru transvazarea lichidelor;
- de separare: se folosesc la separarea lichidelor nemiscibile.

- Refrigerentele pot fi:

- ascendente: se montează vertical, pentru efectuarea de refluxări;
- descendente: se montează în poziţie înclinată, pentru efectuarea de distilări.

- Trompa de apă: se utilizează pentru obţinerea vidului când se efectuează filtrări la vid.
- Vasele de siguranţă: se montează în instalaţiile de sinteză a substanţelor gazoase, precum şi între trompa de apă şi vasul de culegere a filtratului când se efectuează filtrări la vid.
- Vasul de trompă: se utilizează pentru culegerea filtratului când se efectuează filtrări la vid.
- Exicatorul: se utilizează pentru răcirea creuzetelor şi a probelor calcinate, pentru uscarea substanţelor şi pentru conservarea substanţelor în absenţa umidităţii atmosferice.
- Termometrul: se utilizează pentru măsurarea temperaturii.
- Picnometrul: se foloseşte pentru determinarea densităţii lichidelor.

(b) Ustensile din porţelan

Cele mai utilizate ustensile din porţelan sunt prezentate în figura 4.

Figura 4. Ustensile din porţelan: (a) capsulă de porţelan; (b) mojar cu pistil; (c) creuzet; (d) pâlnie Büchner

- Capsula de porţelan: se utilizează pentru evaporări, reacţii în topitură şi uscări la etuvă.

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

- Mojarul cu pistil: se foloseşte pentru mărunţirea substanţelor solide.
- Creuzetul: se foloseşte pentru calcinarea precipitatelor.
- Pâlnia Büchner: se foloseşte pentru filtrări la vid.

(c) Ustensile confecţionate din metal

Cele mai utilizate ustensile din metal sunt prezentate în figura 5.

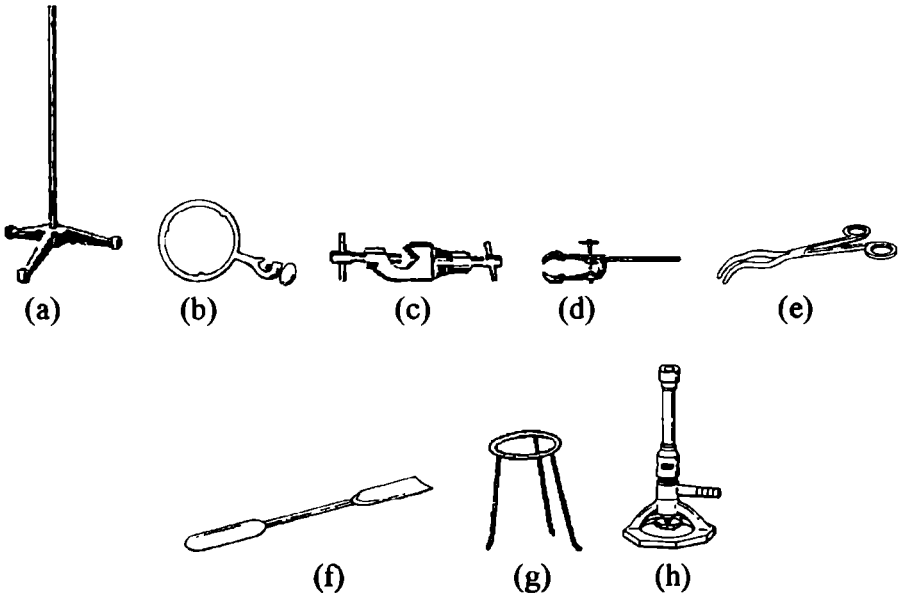


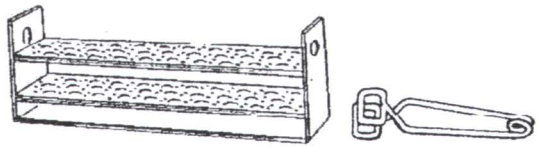
Figura 5. Ustensile din metal: (a) stativ; (b) inel metalic; (c) mufă; (d) clemă; (e) cleşte metalic; (f) spatulă; (g) trepied; (h) bec de gaz

- Stativele: se utilizează ca suporturi pentru fixarea instalaţiilor.
- Mufa: se utilizează pentru fixarea clemelor.
- Inelele şi clemele: se folosesc pentru fixarea instalaţiilor.
- Cleştele metalic: se utilizează pentru manipularea creuzetelor şi a altor obiecte fierbinţi.
- Spatula: se foloseşte pentru manipularea probelor de reactivi solizi.
- Trepiedul: se foloseşte ca suport pentru susţinerea vaselor şi aparatelor de laborator în timpul încălzirii.
- Becul de gaz: se utilizează ca sursă de încălzire.

(d) Ustensile confecţionate din lemn

Cele mai utilizate ustensile din lemn sunt prezentate în figura 6.

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro



(a) (b)

Figura 6. Ustensile din lemn: (a) stativ pentru eprubete; (b) cleşte pentru eprubete

- Stativul pentru eprubete: se foloseşte ca suport pentru eprubete.
- Cleştele pentru eprubete: se foloseşte pentru manipularea eprubetelor.

(e) Ustensile confecţionate din materiale combinate

Cele mai utilizate ustensile confecţionate din materiale combinate sunt prezentate în figura 7.

(a) (b) (c)

Figura 7. Ustensile din materiale combinate: (a) triunghi cu inele de şamotă; (b) perie pentru eprubete; (c) sită de azbest

- Triunghiul cu inele de şamotă: se foloseşte ca suport pentru susţinerea creuzetelor în timpul calcinării.
- Peria pentru eprubete: se foloseşte pentru spălarea eprubetelor.
- Sita de azbest: se foloseşte pentru protejarea vaselor de sticlă în timpul încălzirii.

1. 5. Operaţii Fundamentale în Laboratorul de Chimie Anorganică

1. 5. 1. Măsurarea temperaturii

Măsurarea temperaturii, precum şi urmărirea ei pe o perioadă de timp, se realizează cu ajutorul termometrelor. Unitatea de măsură a temperaturii este gradul, corespunzător la diverse scale de temperatură:

- scala Celsius: 0 °C corespunde temperaturii de topire a gheţii şi 100 °C corespunde temperaturii de fierbere a apei;
- scala Fahrenheit: temperatura de topire a gheţii corespunde temperaturii de 32 °F, iar temperatura de fierbere a apei este 212 °F.

Relaţiile de transformare între temperaturile celor două scale sunt:

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

$$t(°C) = [(°F) - 32]\frac{5}{9} \quad (13)$$

$$t(°F) = t(°C)\frac{9}{5} + 32 \quad (14)$$

De obicei, se utilizează scala Celsius. În practica de laborator cel mai des se utilizează scala absolută (Kelvin), dedusă pe baza relației (15).

$$T(K) = 273.15 + t(°C) \quad (15)$$

În laborator, cel mai des utilizate în scopul măsurării temperaturii sunt termometrele simple de sticlă cu lichid (cu mercur sau cu alcool). Pentru precizii mai mari se folosesc termometre Beckmann.

1. 5. 2. Măsurarea volumelor

În laborator, pentru măsurarea volumelor de lichide se folosesc: cilindri gradați, pipete, biurete şi baloane cotate. Citirea corectă a volumului va fi făcută privind perpendicular gradația marcată pe vasul de măsură, cu ochiul la înălțimea lichidului, gradația fiind tangentă la menisc (figura 8).

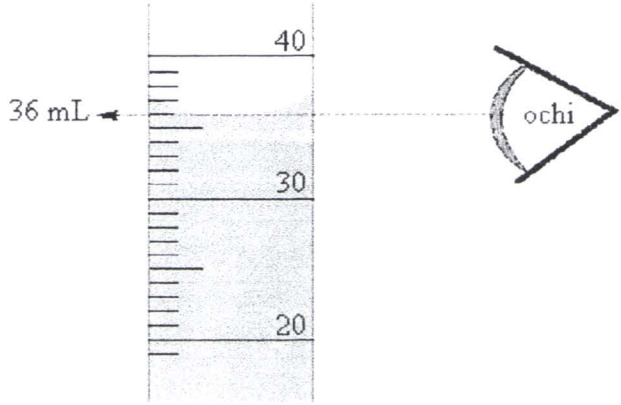


Figura 8. Modul de citire a gradațiilor pe vasele utilizate pentru măsurarea volumului de lichide

1. 5. 3. Măsurarea masei

Una dintre operațiile principale în activitatea unui chimist este măsurarea masei cu ajutorul balanței (tehnice sau analitice).

Balanța tehnică permite cântăriri cu o precizie de 10^{-2} g, iar greutatea obiectului cântărit este dată de suma greutăților de pe talerul drept care echilibrează obiectul cântărit (de pe talerul stâng).

Balanța analitică permite cântăriri cu o precizie de ordinul 10^{-4} g. În laboratoarele de cercetare se utilizează balanțe analitice automate (cu un singur platan), la care se efectuează cântăriri cu o precizie de ordinul 10^{-6} g.

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

În cadrul operației de cântărire trebuie respectate următoarele reguli:
- substanțele solide se cântăresc pe sticle de ceas sau în fiole de cântărire;
- înainte de începerea cântăririi se verifică echilibrul balanței (atunci când balanța este deschisă și nu se află nimic pe talere, acul indicator trebuie să se afle în poziția zero);
- obiectele se pun pe talerele balanței numai atunci când balanța este închisă;
- deschiderea și închiderea balanței se face încet, fără mișcări bruște;
- în timpul cântăririi la balanța analitică ușile acesteia trebuie să fie închise;
- greutățile se iau din cutia specială în care se găsesc numai cu penseta aflată alături de ele în cutie.

Cântărirea la balanța analitică se efectuează astfel:
- se conectează balanța la rețeaua electrică și se ridică maneta de pe partea laterală a balanței pentru ca balanța să fie deschisă;
- se reglează punctul zero al scalei cu ajutorul unui șurub mic, situat în fața balanței, sub scală;
- obiectul de cântărit se pune în centrul platanului stâng al balanței (care este închisă) și greutățile etalonate de ordinul gramelor pe platanul drept;
- dacă obiectul este mai greu, dar nu cu mult (lucru evidențiat prin deschiderea balanței și urmărirea sensului în care deviază acul indicator față de diviziunea zero a scalei balanței) se încearcă echilibrarea balanței prin adăugarea de greutăți cu ajutorul tamburului de pe partea laterală a balanței (decigrame și centigrame). Miligramele și zecimile de miligram se citesc pe scala balanței.
- după terminarea cântăririi se închide balanța, se îndepărtează obiectul cântărit și greutățile etalonate de pe talere.

1. 5. 4. Încălzirea vaselor și a instalațiilor

Încălzirea vaselor și a instalațiilor din laboratorul de chimie anorganică se poate face cu gaz sau cu energie electrică. Gazul prezintă avantajul că transmiterea căldurii se face repede, iar flacăra rezultată are o temperatură ridicată și se poate regla ușor: de la flacăra oxidantă (albastră), care în regiunea centrală atinge temperatura de peste 1500 °C la flacăra reducătoare (roșie).

Când se încălzește cu energie electrică, se folosesc o serie de aparate de încălzit, care în funcție de temperatura pe care o pot furniza, se împart în:
- până la 100 °C: băile de apă și termostatele;
- până la 250 °C: băile de nisip, etuvele și băile de ulei;
- peste 300 °C: plitele și reșourile electrice, precum și cuptoarele de calcinare.

1. 5. 5. Filtrarea

Filtrarea este procedeul prin care se realizează separarea unui amestec format dintr-un lichid și un solid, insolubil în lichid, cu ajutorul unui material

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

poros, care permite doar trecerea lichidului. În procesul filtrării, amestecul este adus pe un material filtrant (hârtie de filtru, materiale poroase etc.) aplicat pe suporturi de filtrare (pâlnii), care reţin solidul. Hârtia de filtru este de mai multe feluri, în funcţie de mărimea porilor şi de compoziţie. Se fabrică hârtie de filtru calitativă (lasă reziduuri la calcinare) şi cantitativă (fără reziduuri la calcinare).

Trebuie menţionat faptul că operaţia de filtrare se poate aplica şi în cazul unor amestecuri de gaz cu solid (în acest mod se realizează desprăfuirea gazelor).

Filtrarea se poate realiza la presiune obişnuită şi la vid.

Dacă filtrarea se realizează la presiune obişnuită, se folosesc pâlnii din sticlă, care pot fi calitative, cu suprafaţa netedă şi coada relativ largă şi scurtă şi cantitative (analitice), prevăzute cu nervuri interioare şi cu coada lungă şi îngustă.

În cazul filtrării la vid se folosesc pâlnii de diferite tipuri constructive, cele mai cunoscute fiind pâlniile Büchner. Acestea sunt confecţionate din porţelan sau din sticlă şi sunt prevăzute cu o placă perforată pe care se aşează o rondelă de hârtie de filtru.

În gravimetrie se folosesc creuzete cu placă poroasă de sticlă.

Filtratul rezultat în urma filtrării la vid se colectează în vase de trompă.

1. 5. 6. Uscarea solidelor

În general, prin uscare se înţelege îndepărtarea apei sau a unui alt lichid dintr-un material.

Uscarea solidelor se poate realiza prin:

- mijloace mecanice: presare, filtrare, centrifugare etc.;
- mijloace fizico-chimice: folosind substanţe higroscopice - substanţe care au proprietatea de a absorbi apa (de exemplu $CaCl_2$) sau materiale absorbante (silicagel, alumină);
- mijloace termice: evaporare, vaporizare, condensare, distilare.

Operaţia de uscare se poate realiza pe cale naturală (fără încălzire), prin evaporare în aer liber. Evaporarea în aer liber durează mult şi nu conduce la o uscare completă. În mod frecvent, în laborator, uscarea se poate realiza prin încălzire în etuve (în capsule, pe sticle de ceas, în creuzete etc.) sau prin păstrare în exicatoare. Exicatoarele sunt recipiente utilizate pentru uscarea probelor în prezenţa unui agent de uscare.

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

2. SUBSTANȚE PURE ŞI AMESTECURI DE SUBSTANȚE: Separare şi purificare Determinarea constantelor fizice

În general, substanțele chimice conțin mici cantități de alte substanțe străine, numite impurități. Se consideră că o substanță este pură, dacă se caracterizează prin:

- proprietăți fizice invariabile, în condiții identice;
- compoziție chimică bine determinată, indiferent de procedeul de separare;
- imposibilitatea de a fi descompusă în alte substanțe prin nici unul din procedeele fizice obişnuite.

Cel mai frecvent criteriu de stabilire a purității unei substanțe este determinarea constantelor fizice ale acesteia. Pentru aceasta se prepară substanța respectivă prin metode adecvate sau se separă din amestec prin mai multe operații fizice. Principalele operații fizice care stau la baza separării şi purificării substanțelor sunt: distilarea fracționată, recristalizarea, sublimarea, antrenarea cu vapori, extracția etc. După separare, substanța se analizează şi apoi se determină constantele fizice. Mărimile numerice care exprimă proprietățile fizice ale unei substanțe, cum ar fi: punctul de topire, punctul de fierbere, indicele de refracție, densitatea, etc. poartă numele de constante fizice.

Deşi purificarea substanțelor chimice se face prin diverse metode, niciodată nu se obține o substanță perfect pură. Practic, o substanță se consideră pură atunci când conține cantități atât de mici de impurități încât prezența lor nu influențează valoarea constantelor fizice ale acesteia.

Substanțele pot exista şi sub formă de amestecuri. Amestecul reprezintă produsul format din două sau mai multe substanțe pure, solide, lichide sau gazoase. Amestecurile se pot realiza în orice raport de masă al componenților.

Amestecurile pot fi omogene şi eterogene. Amestecul ale cărui componente nu se mai pot distinge cu ochiul liber sau instrumente optice se numeşte amestec omogen sau substanță omogenă. De exemplu, o soluție de zahăr sau de sare în apă, apă şi alcool, gazele etc., sunt amestecuri omogene.

Amestecul eterogen este amestecul în care proprietățile substanțelor componente nu sunt constante în toate punctele lui, iar componenții nu-şi pierd proprietățile fizice şi chimice. În amestecurile eterogene componentele pot fi deosebite cu ochiul liber sau cu instrumente optice, de exemplu nisipul de diferite minereuri, pulberea de fier de sulf, gheața de apă, ceața de aer etc.

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

Amestecurile eterogene sunt formate dintr-un număr finit de componenţi omogeni, care poartă numele de faze ce se pot separa uşor prin metode fizice.

Într-un amestec, substanţele componente luate în orice proporţie îşi păstrează toate proprietăţile lor specifice. Însă, dacă un amestec de 4 g pulbere de sulf şi 7 g pilitură de fier se încălzeşte într-o eprubetă, la un moment dat conţinutul eprubetei devine incandescent. După răcire, spărgând eprubeta şi fărâmiţând conţinutul ei, se obţine o pulbere cenuşie închisă din care fierul nu se mai poate separa de sulf cu ajutorul magnetului sau prin dizolvare în sulfură de carbon. În acest caz, între fier şi sulf a avut loc o reacţie chimică, în urma căreia s-a format o substanţă nouă: o combinaţie chimică, sulfura de fier, care are cu totul alte proprietăţi decât ale fierului sau ale sulfului.

Prin urmare, printr-o reacţie chimică, substanţele iniţiale luate în anumite proporţii formează o substanţă nouă, cu alte proprietăţi şi deci, nu mai pot fi separate unele de altele prin mijloace fizice.

2. 1. Metode de Purificare a Substanţelor

2. 1. 1. Metode de purificare a substanţelor solide

2. 1. 1. 1. Sublimarea

Substanţele care prin încălzire trec direct din stare solidă în stare de vapori şi prin condensarea vaporilor trec direct în stare solidă, se pot purifica prin sublimare.

Metoda se aplică unui număr restrâns de substanţe: iodul, naftalina, camforul, acidul benzoic, clorura mercurică, clorura de amoniu, anhidrida ftalică, etc.

Sublimarea permite obţinerea unui grad de puritate de 98-99%.

În lucrarea de laborator se va efectua purificarea iodului prin sublimare.

Materiale necesare:

- iod;
- sticlă de ceas, pahar Berzelius de 250 mL, balon cu fund rotund de 500 mL, spatulă, trepied, sită de azbest, bec de gaz.

Mod de lucru:

Se cântăresc 3 g de iod la balanţa tehnică (pe o sticlă de ceas) şi se introduc într-un pahar Berzelius care se aşează pe un trepied acoperit cu o sită de azbest. Pe pahar se pune un balon cu fund rotund umplut cu apă rece (figura 9).

Se aprinde becul de gaz şi paharul se încălzeşte lent. Iodul se va transforma în vapori care se vor condensa pe pereţii balonului. Impurităţile vor

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

rămâne în paharul Berzelius. Se va colecta iodul depus pe fundul balonului cu ajutorul unei spatule şi se va cântări pentru a se calcula randamentul.

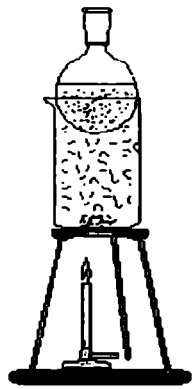


Figura 9. Instalaţia utilizată pentru purificarea iodului prin sublimare

Date experimentale şi rezultate:

Datele experimentale şi rezultatele vor fi trecute într-un tabel, după modelul tabelului 4.

Tabelul 4. Datele experimentale şi rezultatele obţinute în urma efectuării experimentului "Purificarea iodului prin sublimare"

Substanţa sublimată	iod
Cantitatea de substanţă impură, (g)	
Cantitatea de substanţă pură, (g)	
Randament, %	

2. 1. 1. 2. Recristalizarea

(a) Recristalizarea prin concentrarea soluţiei

Concentrarea unei soluţii se realizează prin îndepărtarea solventului. Această operaţie se va face lent, în timp îndelungat, pentru a nu scădea gradul de puritate a cristalelor obţinute.

Metoda se bazează pe proprietatea cristalelor de a nu se impurifica, în perioada de creştere, cu alte specii cationice sau anionice. Din această cauză, soluţiile nu se vor evapora până la sec; se va păstra o cantitate mică de soluţie-mamă (care conţine dizolvate celelalte specii ionice solubile), care va fi decantată cu atenţie. Evaporarea solventului se poate face liber în aer sau pe baie de apă. În primul caz, procesul durează mai mult, dar cristalele sunt mari şi se pot decanta sau filtra uşor.

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

Această metodă se poate aplica substanţelor care au solubilităţi apropiate la temperatura obişnuită şi la temperatura de fierbere a soluţiei.

În lucrarea de laborator se va efectua purificarea clorurii de sodiu tehnice folosind metoda recristalizării prin concentrarea soluţiei.

Materiale necesare:

- clorură de sodiu tehnică;
- sticlă de ceas, 2 pahare Berzelius, cilindru gradat de 100 mL, pâlnie pentru filtrare, hârtie de filtru, baghetă de sticlă, capsulă de porţelan, sită de azbest, trepied, stativ metalic cu inel pentru pâlnia de filtrare, baie de apă.

Mod de lucru:

Se cântăresc la balanţa tehnică, pe o sticlă de ceas, 10 g de sare brută (gemă) şi se introduc într-un pahar de 250 mL. Se adaugă 50 mL apă distilată. Se încălzeşte conţinutul paharului la 60-70 °C, până când se dizolvă toată sarea. Apoi se execută filtrarea soluţiei. După filtrarea componentelor insolubile se trece la evaporarea solventului, care se va face lent, într-o capsulă de porţelan, sub agitare continuă cu o baghetă de sticlă. Când soluţia ajunge aproape la sec, se opreşte încălzirea. Se lasă capsula care conţine soluţia suprasaturată să se răcească şi apoi se decantează (dacă există cristale mari şi prinse de pereţii capsulei) sau se filtrează (dacă există cristale dispersate în soluţia-mamă). Cristalele obţinute se usucă în etuvă la temperatura de 110-150 °C timp de 30 de minute, după care se cântăresc şi se evaluează randamentul purificării efectuate. Pentru obţinerea clorurii de sodiu de înaltă puritate experienţa se repetă de două ori.

Date experimentale şi rezultate:

Datele experimentale şi rezultatele vor fi trecute într-un tabel, după modelul tabelului 5.

Tabelul 5. Datele experimentale şi rezultatele obţinute în urma efectuării experimentului "Purificarea clorurii de sodiu tehnice folosind metoda recristalizării prin concentrarea soluţiei"

Substanţa purificată	NaCl
Cantitatea de substanţă impură, (g)	
Cantitatea de substanţă pură, (g)	
Randament, %	

(b) Recristalizarea prin răcirea soluţiei

Metoda recristalizării prin răcirea soluţiei se poate aplica pentru purificarea substanţelor solide pentru care diferenţa dintre solubilitatea la

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

temperatură obişnuită şi solubilitatea la temperatura de fierbere a soluţiei este foarte mare.

În lucrarea de laborator se va efectua purificarea acidului benzoic prin metoda recristalizării prin răcirea soluţiei.

Materiale necesare:

- acid benzoic;
- sticlă de ceas, 2 pahare Berzelius, cilindru gradat, 2 pâlnii de filtrare, hârtie de filtru, baghetă de sticlă, stativ metalic cu inel pentru pâlnia de filtrare, baie de apă.

Mod de lucru:

Se cântăresc la balanţa tehnică, pe o sticlă de ceas, 10 g de acid benzoic şi se introduc într-un pahar Berzelius de 250 mL. Se adaugă 50 mL apă distilată. Se încălzeşte conţinutul paharului pe baie de apă la 85-90 °C. După dizolvarea acidului benzoic, soluţia fierbinte se filtrează. Paharul cu soluţia filtrată se răceşte la frigider. După 15-20 de minute soluţia rece se filtrează, iar cristalele obţinute se usucă în etuvă la 80-85 °C, timp de o oră, după care se cântăresc şi se determină randamentul purificării.

Date experimentale şi rezultate:

Datele experimentale şi rezultatele vor fi trecute într-un tabel, după modelul tabelului 6.

Tabelul 6. Datele experimentale şi rezultatele obţinute în urma efectuării experimentului "Purificarea acidului benzoic prin metoda recristalizării prin răcirea soluţiei"

Substanţa purificată	acid benzoic
Cantitatea de substanţă impură, (g)	
Cantitatea de substanţă pură, (g)	
Randament, %	

(c) Recristalizarea prin adăugarea unui solvent în care substanţa supusă purificării este insolubilă

Metoda recristalizării prin adăugarea unui solvent în care substanţa supusă purificării este insolubilă se bazează pe schimbarea raportului dintre solvenţii miscibili între ei în orice proporţie, dar în care solubilitatea substanţei este diferită, creându-se un mediu adecvat pentru recristalizare. Astfel, substanţa supusă purificării se poate separa dintr-un solvent prin precipitare (sau cristalizare), adăugând sub agitare puternică solventul în care are o solubilitate mai mică, acesta

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

fiind miscibil cu solventul în care substanţa are o solubilitate mai mare. Precipitarea din soluţii apoase se poate efectua cu alcooli inferiori, acetonă, dioxan, piridină, etc.

Această metodă se aplică la purificarea substanţelor sensibile la temperatura de evaporare a solventului în care au o solubilitate mai mare. Pot fi purificate prin această metodă următoarele substanţe: $HgCl_2$, $AgNO_3$, KI, $CaCl_2$, KNO_3.

În lucrarea de laborator se va efectua purificarea azotatului de potasiu prin metoda recristalizării prin adăugarea unui solvent în care acesta are o solubilitate mai mică.

Materiale necesare:

- azotat de potasiu, alcool etilic;
- sticlă de ceas, 2 pahare Berzelius, cilindru gradat, 2 pâlnii de filtrare, hârtie de filtru, baghetă de sticlă, stativ metalic cu inel pentru pâlnia de filtrare, baie de apă.

Mod de lucru:

Se cântăresc la balanţa tehnică, pe o sticlă de ceas, 10 g de azotat de potasiu impur şi se introduc într-un pahar Berzelius de 250 mL. Se adaugă 50 mL apă distilată. Se încălzeşte conţinutul paharului pe baie de apă până când are loc dizolvarea azotatului de potasiu. Soluţia fierbinte se filtrează. Filtratul se răceşte la temperatura camerei şi apoi se adaugă, sub agitare, 50 mL alcool etilic. După 15 minute se filtrează cristalele de KNO_3. Acestea se usucă în etuvă la 115 °C timp de 30 de minute, după care se cântăresc şi se determină randamentul purificării.

Date experimentale şi rezultate:

Datele experimentale şi rezultatele vor fi trecute într-un tabel, după modelul tabelului 7.

Tabelul 7. Datele experimentale şi rezultatele obţinute prin efectuarea experimentului "Purificarea azotatului de potasiu prin metoda recristalizării prin adăugarea unui solvent în care acesta are o solubilitate mai mică"

Substanţa purificată	KNO_3
Cantitatea de substanţă impură, (g)	
Cantitatea de substanţă pură, (g)	
Randament, %	

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

2. 1. 2. Metode de purificare a substanțelor lichide

Distilarea se aplică pentru purificarea sau separarea substanțelor lichide dintr-un sistem omogen sau eterogen lichid sau dintr-un sistem solid-lichid.

Distilarea se bazează pe diferența dintre presiunile de vapori ale componentelor sistemului, deci pe diferența care există între temperaturile de fierbere ale componentelor sistemului.

În cazul în care diferența dintre temperaturile de fierbere ale componentelor sistemului este mai mare de 20 °C, se poate utiliza metoda distilării simple la presiune obișnuită sau la presiune redusă. Când această diferență este mult mai mică, se va aplica metoda distilării fracționate. În procedeul distilării fracționate componentele se culeg separat, în funcție de temperatura de distilare. Pentru purificare, fracțiunile sunt supuse unei noi distilări.

În lucrarea de laborator se va efectua purificarea apei prin distilare.

Materiale necesare:

- apă, $KMnO_4$;
- balon Würtz, dop de cauciuc, termometru cu mercur, refrigerent, pahar Erlenmeyer sau un alt vas pentru culegerea distilatului, trepied, sită de azbest, cleme şi stative, bec de gaz.

Mod de lucru:

Purificarea apei prin distilare se realizează într-o instalație a cărei schemă este prezentată în figura 10.

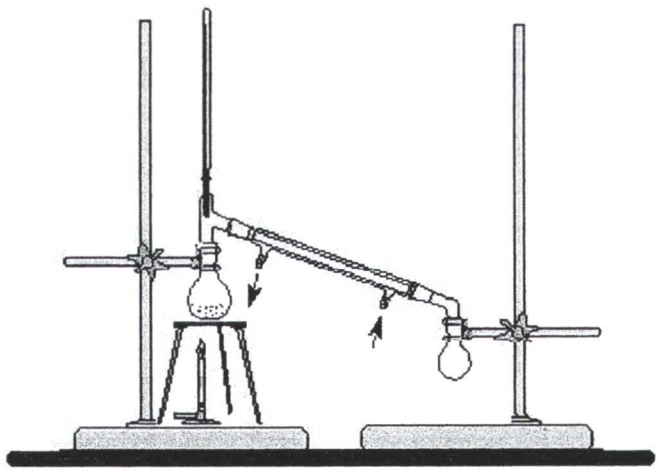


Figura 10. Instalația utilizată pentru obținerea apei distilate în laborator

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

În balonul Würtz se introduce până la maximum 2/3 din capacitatea sa apă de la robinet şi apoi se adaugă câteva cristale de $KMnO_4$ (se obţine o soluţie roz) şi câteva bucăţele de porţelan poros pentru a uşura fierberea şi a evita supraîncălzirea. Se ataşează termometrul, având grijă ca rezervorul cu mercur al acestuia să ajungă până în dreptul tubului lateral al balonului Würtz. Apoi se montează refrigerentul şi vasul de culegere a distilatului. Se încălzeşte conţinutul balonului, reglând sursa de încălzire (bec de gaz sau plită electrică) astfel încât fierberea să nu fie violentă.

Pentru a obţine apă cu puritate mai ridicată, aceasta se va supune redistilării, când se va obţine apa bidistilată.

Se va verifica prezenţa ionilor clorură prin reacţia unei probe de apă bidistilată cu soluţie de $AgNO_3$.

Date experimentale şi rezultate:

Datele experimentale şi rezultatele vor fi trecute într-un tabel, după modelul tabelului 8.

Tabelul 8. Datele experimentale şi rezultatele obţinute prin efectuarea experimentului "Purificarea apei prin distilare"

Volumul de apă impură, (mL)	
Volumul de apă distilată, (mL)	
Randament, %	

2. 1. 3. Metode de separare a amestecurilor de substanţe

Una dintre metodele de separare cel mai des utilizată în laborator este extracţia cu solvenţi.

Extracţia cu solvenţi este o metodă standard de purificare a substanţelor organice şi poate fi utilizată pentru separări cantitative, atât pentru sisteme anorganice, cât şi organice.

Această metodă permite separarea unui component dintr-un amestec oarecare pe baza solubilităţii sale selective în anumiţi solvenţi. Extracţia cu solvenţi se realizează uşor, are o metodologie simplă, este reproductibilă, rapidă şi flexibilă. De exemplu, aparatura necesară poate consta numai dintr-o pâlnie de separare.

Extracţia cu solvenţi se bazează pe distribuţia diferită a unei specii chimice între două faze lichide. Una dintre faze este polară (cel mai adesea apa), iar cea de-a doua este un solvent organic (nemiscibil cu apa).

De exemplu, pentru specia chimică A, echilibrul de distribuţie între faza apoasă şi un solvent organic nemiscibil cu apa se scrie astfel:

$$A_{apă} \rightleftharpoons A_{solvent\ organic}$$

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

Echilibrul este caracterizat de constanta de echilibru K_D:

$$K_D = \frac{[A]_{solvent\ organic}}{[A]_{apa}} \qquad (16)$$

Constanta de echilibru K_D se numeşte constantă de distribuţie sau coeficient de repartiţie (se mai notează şi cu R).

Legea de distribuţie afirmă că substanţa dizolvată se distribuie între două faze nemiscibile astfel încât la echilibru, raportul concentraţiilor în cele două faze este constant, la o temperatură dată, cu condiţia ca specia chimică să aibă aceeaşi masă moleculară în fiecare fază.

Se consideră distribuţia acidului benzoic între apă şi benzen. În apă, acidul benzoic există în principal ca molecule C_6H_5COOH. Disocierea acidului benzoic în apă este neglijabilă. În benzen, are loc un proces de dimerizare, formându-se molecule $(C_6H_5COOH)_2$. Legea de distribuţie simplă este valabilă doar pentru specia chimică prezentă în ambele faze şi anume C_6H_5COOH.

În lucrarea de laborator va fi studiată distribuţia I_2 între apă şi CH_2Cl_2, utilizând tehnica extracţiei. Coeficientul de distribuţie va fi calculat cunoscând concentraţiile I_2 în apă şi în CH_2Cl_2, determinate printr-o metodă spectrofotometrică. În cazul acestui experiment, echilibrul de distribuţie este descris de ecuaţia:

$$I_{2\,(H_2O)} \rightleftharpoons I_{2\,(CH_2Cl_2)}$$

iar coeficientul de distribuţie K_D poate fi definit astfel:

$$K_D = \frac{[I_2]_{(CH_2Cl_2)}}{[I_2]_{(H_2O)}} \qquad (17)$$

Între concentraţia c şi absorbanţa A a unei soluţii există relaţia:

$$A = \varepsilon \cdot c \cdot l \qquad (18)$$

A: absorbanţă (sau densitate optică D sau extincţie E);
ε: absorbtivitate molară;
c: concentraţia ($mol \cdot L^{-1}$);
l: grosimea stratului absorbant.

Materiale necesare:

- iod, iodură de potasiu, CH_2Cl_2;
- baloane cotate de 50 mL şi 250 mL, 5 pahare Erlenmeyer, pipete, pâlnie de separare, stativ şi clemă, spectrofotometru Spekol 11 Carl Zeiss Jena.

Mod de lucru:

Se prepară 250 mL soluţie de KI 0.2 M prin dizolvarea cantităţii necesare de KI în apă. Apoi se prepară 50 mL soluţie de I_2 0.002 M prin dizolvarea cantităţii necesare de I_2 în soluţie de KI 0.2 M.

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

(a) Trasarea curbei de etalonare

Se prepară în pahare Erlenmeyer soluţiile etalon A-E a căror compoziţie este indicată în tabelul 9. Soluţiile etalon A-E se obţin prin diluarea unei soluţii de concentraţie cunoscută. Concentraţia molară a fiecăreia dintre soluţiile etalon A-E se calculează aplicând formula (19).

$$c_{M1}V_1 = c_{M2}V_2 \qquad (19)$$

c_{M1}: concentraţia molară a soluţiei iniţiale;

c_{M2}: concentraţia molară a soluţiei obţinută prin diluarea soluţiei iniţiale;

V_1: volumul de soluţie iniţială;

V_2: volumul de soluţie obţinută prin diluarea soluţiei iniţiale.

Tabelul 9. Compoziţia soluţiilor etalon

Soluţie	Volumul de soluţie de I_2 0.002 M (mL)	Volumul de soluţie de KI 0.2 M (mL)
A	2	18
B	4	16
C	6	14
D	8	12
E	10	10

Se măsoară absorbanţa soluţiilor A-E şi a soluţiei de I_2 0.002 M la 475 nm, utilizând un spectrofotometru Spekol 11 Carl Zeiss Jena (figura 11).

Pe panoul frontal al spectrofotometrului Spekol 11 Carl Zeiss Jena se găseşte un dispozitiv (2) în care se introduc cuvele cu soluţiile a căror absorbanţă se măsoară. Cuvele se aduc în faţa fantei fotocelulei prin deplasarea manuală spre dreapta sau spre stânga a părţii mobile a dispozitivului. Fotocurentul se poate măsura după amplificare cu ajutorul unui instrument de măsură a cărui scală este gradată în valori de absorbanţă (extincţie), transmitanţă sau concentraţie, care sunt afişate pe ecranul (3). Fixarea lungimii de undă la care urmează să se facă determinarea se realizează cu ajutorul tamburului (4), pe care sunt trecute valorile în nm ale lungimilor de undă. Maneta (5) acţionează asupra unui obturator, care deschide şi închide accesul la fotoelement.

Pentru determinarea absorbanţei cu ajutorul spectrofotometrului Spekol 11 Carl Zeiss Jena se efectuează următoarele operaţii:

- Se conectează aparatul la reţeaua electrică şi se apasă butonul (1). Aparatul se lasă să se încălzească minimum 5 minute.
- Se pune într-una din cuve proba martor, iar în cealaltă cuvă se introduce soluţia de măsurat. Suprafeţele transparente ale cuvelor trebuie să fie perfect curate şi uscate.

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

- Se selectează scala instrumentului de măsură apăsând butonul (E).
- Se fixează instrumentul de măsură pe poziția zero apăsând butonul (R).
- Se fixează lungimea de undă acționând tamburul (4).
- După fixarea lungimii de undă, având soluția martor (soluție de KI 0.2 M) în fața fotocelulei, se apasă butonul (R) pentru a fixa instrumentul de măsură pe poziția zero - pe ecran va fi afișată valoarea 0.000. Dacă este necesar (pe ecran este afișat OFL), se comută maneta (5) și se apasă din nou butonul (R). Apoi se aduce în fața fotocelulei soluția de măsurat și se apasă butonul (R), citindu-se pe ecran valoarea absorbanței.

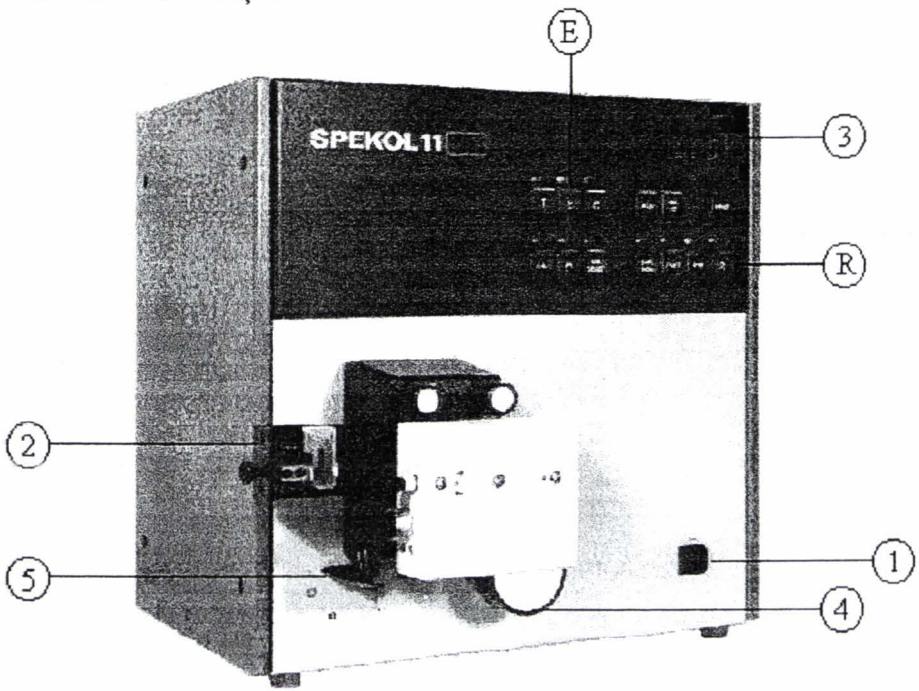


Figura 11. Spectrofotometrul Spekol 11 Carl Zeiss Jena

(b) Extracția

Utilizând o pâlnie de separare, se extrag pe rând, câte 10 mL din fiecare soluție A-E cu câte 10 mL de clorură de metilen. Se agită puternic, pentru a se stabili echilibrul de distribuție a iodului între cele două faze. Se lasă soluțiile în repaus ~15 minute pentru separarea fazelor. Se separă stratul de I_2 în CH_2Cl_2 de cel de I_2 în apă și se măsoară absorbanța stratului apos la 475 nm.

Date experimentale și rezultate:

Datele experimentale și rezultatele obținute în cele două părți ale experimentului vor fi trecute în tabele, după modelul tabelelor 10 și 11.

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

Tabelul 10. Datele experimentale obținute pentru trasarea curbei de etalonare A = f(c)

Soluția etalon	$[I_2]$ (mol·L^{-1})	Absorbanța
A		
B		
C		
D		
E		

Curba de etalonare A = f(c) se obține prin reprezentarea grafică a absorbanței soluțiilor etalon în funcție de concentrație (figura 12).

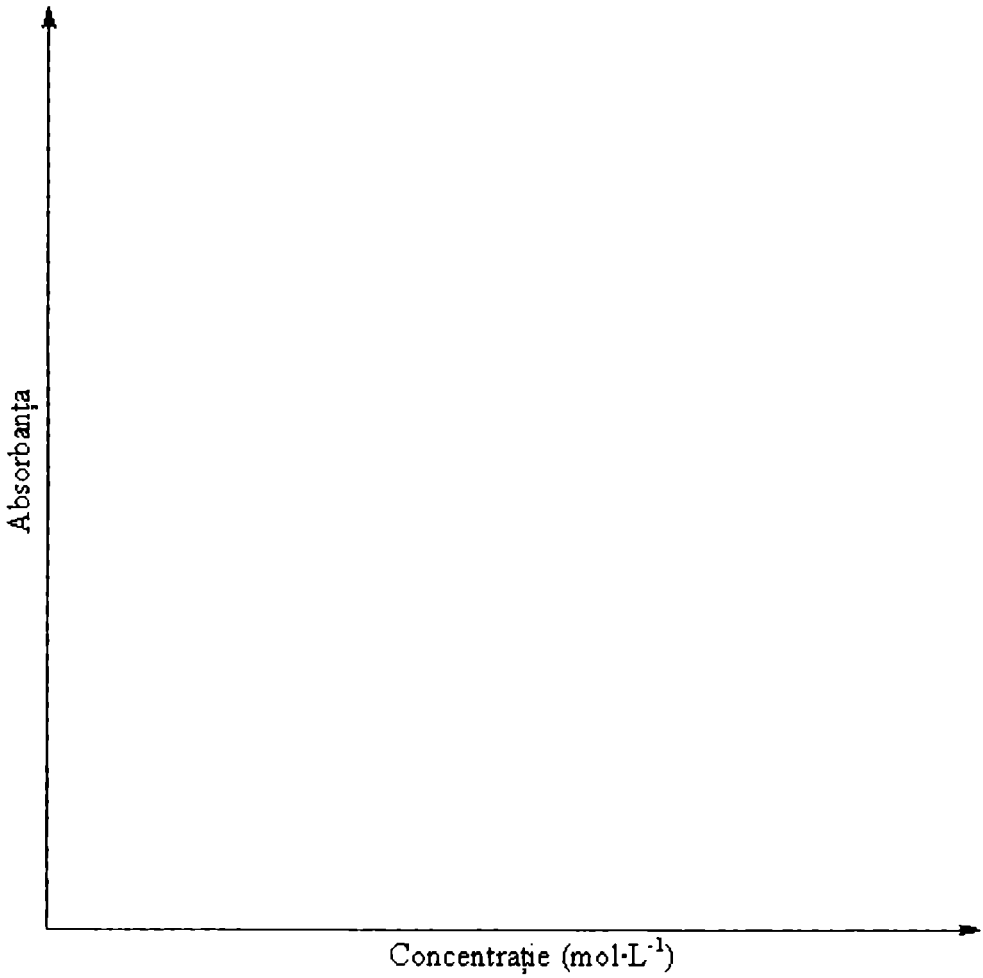


Figura 12. Curba de etalonare A = f(c)

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

Din curba de etalonare A = f(c) se determină concentraţia I_2 în apă după extracţia fiecărei soluţii etalon cu CH_2Cl_2. Pentru aceasta, se va compara absorbanţa determinată pentru stratul de I_2 în apă obţinut după extracţia fiecărei soluţii etalon cu CH_2Cl_2 cu absorbanţele determinate pentru soluţiile etalon. Apoi se va calcula concentraţia I_2 în CH_2Cl_2. În final, se va calcula coeficientul de distribuţie K_D aplicând relaţia (17).

Tabelul 11. Datele experimentale şi rezultatele obţinute pentru calcularea coeficientului de distribuţie K_D

Soluţia supusă extracţiei	Absorbanţa	$[I_2]_{(H_2O)}$ $(mol \cdot L^{-1})$	$[I_2]_{(CH_2Cl_2)}$ $(mol \cdot L^{-1})$	$K_D = \frac{[I_2]_{(CH_2Cl_2)}}{[I_2]_{(H_2O)}}$
A				
B				
C				
D				
E				

2. 2. Determinarea Constantelor Fizice ale Substanţelor

Mărimile numerice care exprimă proprietăţile fizice ale unei substanţe se numesc constante fizice. Determinarea constantelor fizice ale unei substanţe permite caracterizarea acesteia din punct de vedere al purităţii. Amestecurile de substanţe şi substanţele impure au proprietăţi fizice variabile, dependente de compoziţia lor.

În lucrările de laborator se va determina densitatea unui lichid şi temperatura de topire a unor cristalohidraţi.

2. 2. 1. Determinarea densităţii

Densitatea se defineşte ca raportul dintre masă şi volum şi în general, este exprimată în grame/mililitru (g/mL) sau grame/centimetru cub (g/cm^3).

Metodele experimentale pentru determinarea densităţii sunt diferite, în funcţie de starea de agregare a substanţei. Pentru determinarea densităţii substanţelor lichide, cel mai des utilizată este metoda picnometrului.

În lucrarea de laborator se va determina densitatea unei soluţii de acid oxalic 3% prin metoda picnometrului. Această metodă constă în determinarea masei unui volum de lichid măsurat cu exactitate.

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

Materiale necesare:
- soluție de acid oxalic 3%;
- picnometru.

Mod de lucru:

Se va utiliza un picnometru de forma unui balon cotat, cu dop șlefuit, în mijlocul căruia se găsește o deschidere capilară. Picnometrul trebuie să fie curat și uscat.

Mai întâi se cântărește picnometrul gol la balanța analitică și se notează masa acestuia cu m_0. Apoi se umple picnometrul cu apă distilată cu ajutorul unei pipete și se închide cu dopul șlefuit. Pentru a evita obținerea unor rezultate eronate este necesar să nu se formeze bule de aer pe pereții picnometrului sau sub dopul șlefuit al acestuia. Se cântărește picnometrul cu apă la balanța analitică și se notează masa acestuia cu m_a.

În continuare, se umple picnometrul cu soluția de acid oxalic 3% a cărei densitate se determină și apoi se cântărește la balanța analitică (m_x).

Date experimentale și rezultate:

Datele experimentale și rezultatele vor fi trecute într-un tabel, după modelul tabelului 12.

Tabelul 12. Datele experimentale și rezultatele obținute în urma efectuării experimentului "Determinarea densității unei soluții de acid oxalic 3%"

Masa picnometrului gol, m_0 (g)	
Masa picnometrului cu apă, m_a (g)	
Masa picnometrului cu soluție de acid oxalic 3%, m_x (g)	
Volumul picnometrului, $V_{picnometru}$ (mL)	
Densitatea soluției de acid oxalic 3%, d_x (g/mL)	

Cunoscând masa picnometrului cu apă (m_a) și masa picnometrului gol se va calcula volumul picnometrului cu ajutorul formulei următoare:

$$V_{picnometru} = \frac{m_a - m_0}{d_{apa}} \qquad (20)$$

m_a: masa picnometrului cu apă;
m_0: masa picnometrului gol;
$(m_a - m_0)$: masa apei din picnometru;
$d_{apă}$: densitatea apei la temperatura la care are loc determinarea (tabelul 13).

Apoi se va calcula densitatea soluției de acid oxalic (d_x), cunoscând masa soluției de acid oxalic din picnometru ($m_x - m_0$) și volumul picnometrului:

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

$$d_x = \frac{m_x - m_0}{V_{picnometru}} = \frac{m_x - m_0}{m_a - m_0} \cdot d_{apa} \qquad (21)$$

Tabelul 13. Densitatea apei la diverse temperaturi

t (°C)	$d_{apă}$ (g/mL)
18	0.99862
19	0.99843
20	0.99823
21	0.99802
22	0.9970
23	0.99756
24	0.99732
25	0.99707
26	0.99681

2. 2. 2. Determinarea temperaturii de topire

Temperatura de topire reprezintă temperatura la care o substanţă solidă trece în stare lichidă. Fiecare substanţă pură are un punct de topire bine determinat. În timpul topirii temperatura se menţine constantă (figura 13).

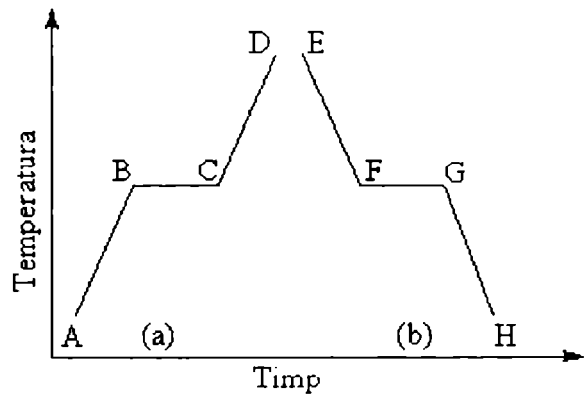


Figura 13. Diagrama variaţiei temperaturii în funcţie de timp: (a) în procesul de topire: AB - încălzirea solidului; BC - topirea; CD - încălzirea lichidului; (b) în procesul de solidificare: EF - răcirea lichidului; FG - solidificarea (cristalizarea din topitură); GH - răcirea solidului

Substanţele amorfe nu au un punct de topire fix. Ele se lichefiază într-un domeniu de temperatură, iar înainte de a se topi se înmoaie.

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

Procesul de trecere a substanței din starea lichidă în starea solidă, la o temperatură bine determinată, se numește solidificare sau cristalizare. Temperatura de solidificare coincide cu cea de topire la majoritatea substanțelor. Fac excepție lichidele vâscoase.

În lucrarea de laborator se va determina temperatura de topire a unor cristalohidrați. În cazul cristalohidraților, topirea este rezultatul a două procese simultane. Prin încălzire, o parte din apa de cristalizare se degajă (prin eflorescență), iar cristalele se dizolvă în apa de cristalizare. Astfel, topirea cristalohidraților are alt mecanism decât topirea propriu-zisă, care constă în distrugerea rețelei cristaline. De obicei, pierderea apei de cristalizare începe la temperaturi mai joase decât cele la care are loc distrugerea cristalului; de aceea, cristalohidrații se topesc la temperaturi mai joase decât cristalele anhidre. Cristalohidrații la care acest fenomen se produce la temperatura obișnuită se numesc delicvescenți, iar fenomenul - delicvescență.

Materiale necesare:

- glicerină, cristalohidrați;
- balon Kjeldhal, tuburi capilare, mojar cu pistil, termometru, trepied, sită de azbest, stativ şi cleme, bec de gaz.

Mod de lucru:

Determinarea temperaturii de topire se realizează într-o instalație a cărei schemă este prezentată în figura 14.

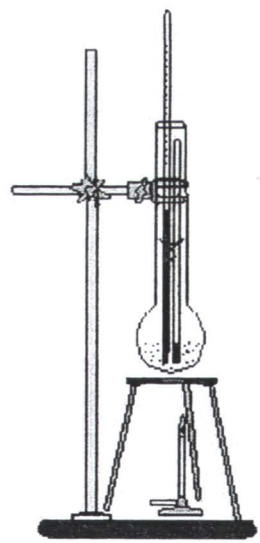


Figura 14. Instalația utilizată pentru determinarea temperaturii de topire

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

Se mojarează substanța cristalină până la consistența de pulbere fină, într-un mojar cu pistil.

Se închide un tub capilar la unul din capete, introducându-l în flacăra becului de gaz pentru scurt timp. Se introduce pulbere în tubul capilar și se tasează prin bătăi ușoare, până când înălțimea stratului de substanță introdusă este de ~5 mm. Apoi se atașează tubul capilar de un termometru cu ajutorul unui inel de cauciuc, astfel încât capătul inferior al tubului capilar și cel al termometrului să fie la același nivel.

Termometrul și tubul capilar se introduc într-o baie de lichid (un balon Kjeldhal care conține glicerină), astfel încât nivelul lichidului să fie deasupra rezervorului cu mercur al termometrului. Termometrul și tubul capilar se pot proteja cu o eprubetă (manta de protecție). În cazul în care se lucrează fără manta de protecție, se va avea grijă să nu pătrundă lichid în tubul capilar. Pentru aceasta, se va lucra cu un tub capilar suficient de lung.

Se așează sub baia de lichid un trepied cu sită de azbest, iar sub trepied un bec de gaz cu flacăra mică. Încălzirea se face moderat; creșterea temperaturii trebuie să aibă loc cu 3-5 °C pe minut. În timpul încălzirii se urmărește creșterea temperaturii și starea pulberii din tubul capilar. La observarea unei mici modificări a stării pulberii se citește repede temperatura, îndepărtând în același timp becul de gaz.

În continuare se scoate termometrul din baia de lichid și se aruncă tubul capilar. Apoi se răcește baia de lichid cu grijă, sub jet de apă.

Se vor face 2-3 determinări pentru fiecare substanță; diferența dintre două determinări nu trebuie să depășească 0.5 °C.

Date experimentale și rezultate:

Datele experimentale vor fi trecute într-un tabel, după modelul tabelului 14.

Tabelul 14. Datele experimentale obținute în urma efectuării experimentului "Determinarea temperaturii de topire a unor cristalohidrați"

Substanța	Temperatura de topire (°C)	Valoarea medie a temperaturii de topire (°C)
A		
B		

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

3. MĂRIMI ŞI LEGI FUNDAMENTALE

3. 1. MASĂ ATOMICĂ. MASĂ MOLECULARĂ

Masa atomică A este o mărime adimensională (relativă) care arată de câte ori masa atomului unui element chimic este mai mare decât unitatea de masă atomică. Unitatea de masă atomică se defineşte ca fiind egală cu a 12-a parte din masa atomului de carbon, izotopul $^{12}_{6}C$. *Exemple:* $A_{(H)} = 1.008$; $A_{(O)} = 15.9994$. În calcule se folosesc mase atomice rotunjite: $A_{(H)} = 1$; $A_{(O)} = 16$. Atomul gram, atom-g (sau molul de atomi), este o mărime dimensională ce reprezintă cantitatea în grame dintr-un element chimic, numeric egală cu masa lui atomică.

Masa moleculară M este o mărime adimensională (relativă) care arată de câte ori masa unei molecule este mai mare decât a 12-a parte din masa atomului de carbon, izotopul $^{12}_{6}C$. Masa moleculară se calculează, pe baza formulei chimice, ca sumă a maselor atomice relative ale atomilor componenţi. *Exemple:* $M_{H_2} = 2 \cdot 1.008 = 2.016$; $M_{HCl} = 35.5 + 1.008 = 36.508$. Cantitatea de substanţă, exprimată în grame, numeric egală cu masa moleculară se numeşte moleculă-gram sau mol.

Masa atomică a unui metal se poate calcula pe baza determinării experimentale a căldurii specifice.

Pentru determinarea masei moleculare se pot folosi diverse metode:

a) determinarea masei moleculare prin măsurarea densităţii gazelor, care poate fi aplicată gazelor sau substanţelor care pot fi aduse uşor şi fără a se descompune, în stare de vapori;

b) determinarea masei moleculare în soluţie; se foloseşte în cazul substanţelor care pot fi solubilizate într-un solvent oarecare fără a se descompune, a se disocia, a se asocia sau a se combina cu dizolvantul.

3. 1. 1. Calcularea masei atomice a unui metal pe baza determinării căldurii specifice a acestuia

Prin căldură specifică se înţelege cantitatea de căldură necesară pentru a ridica temperatura unui gram de substanţă cu un grad. Ea se notează cu c. Produsul dintre căldura specifică şi masa unei substanţe se numeşte capacitate calorică, notată cu C. Cantitatea de căldură necesară pentru a ridica cu un grad temperatura unui mol de substanţă se numeşte căldură molară, C_m:

$$C_m = c \cdot M \qquad (22)$$

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

Căldura atomică este egală cu produsul dintre căldura specifică şi masa atomică. În cazul solidelor monoatomice, căldura atomică este aproximativ egală cu 25 J/mol·K. Această valoare a fost stabilită de P. L. Dulong şi A. T. Petit (1819) pentru diferite elemente, la temperaturi de 20-100 °C (elementele cu mase atomice mici şi puncte de fierbere ridicate au călduri atomice puţin diferite de 25 J/mol·K). Astfel, măsurând căldura specifică a unui metal, se poate calcula valoarea aproximativă a masei lui atomice:

$$A = \frac{25}{c} \qquad (23)$$

În lucrarea de laborator se va determina căldura specifică a plumbului. Cunoscând căldura specifică a plumbului, se va calcula masa atomică a acestuia.

Materiale necesare:

- o bucată de plumb;
- calorimetru, termometru, dispozitiv pentru încălzirea metalului, baie de apă.

Mod de lucru:

Dispozitivul pentru încălzirea metalului constă dintr-un pahar pe care se aşează un beţişor de sticlă pe care se fixează, cu un fir de aţă, bucata de metal ce urmează a fi încălzită (figura 15).

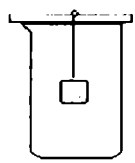


Figura 15. Dispozitivul utilizat pentru încălzirea metalului în scopul determinării căldurii specifice

Se cântăreşte o bucată de plumb (100-150 g), preventiv curăţată de oxid. Bucăţica de metal este fixată cu ajutorul unui fir de aţă de un beţişor de sticlă şi apoi introdusă într-un pahar Berzelius, fără să atingă pereţii acestuia. Acest dispozitiv este plasat într-o baie de apă (un pahar mai mare în care se află apă) şi se încălzeşte timp de 10-15 minute (astfel încât metalul să se încălzească până la temperatura băii de apă). Se va măsura temperatura (t_1).

Într-un calorimetru a cărui constantă este cunoscută se introduc 50 mL de apă. Se măsoară temperatura apei din calorimetru (t_2).

Metalul încălzit se transferă rapid în calorimetru şi se citeşte temperatura din minut în minut, timp de 5 minute. Se notează temperatura (t_3) atunci când aceasta se menţine constantă.

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

Date experimentale şi rezultate:

Datele experimentale şi rezultatele vor fi trecute într-un tabel, după modelul tabelului 15.

Tabelul 15. Datele experimentale şi rezultatele obţinute în urma efectuării experimentului "Calcularea masei atomice a unui metal pe baza determinării căldurii specifice a acestuia"

Masa metalului, m_{Pb} (g)	
Temperatura metalului, t_1 (°C)	
Volumul apei din calorimetru, (mL)	
Temperatura apei din calorimetru, t_2 (°C)	
Temperatura apei din calorimetru după introducerea metalului, t_3 (°C)	
Constanta calorimetrului, k (J/K)	
Cantitatea de căldură cedată de metal, Q_{cedat} (J)	
Cantitatea de căldură absorbită de apa din calorimetru, calorimetru şi termometru, Q_{primit} (J)	
Căldura specifică a Pb, c_{Pb} (J/g·K)	
Masa atomică a plumbului, A_{Pb}	

Cantitatea de căldură cedată de metal este:

$$Q_{cedat} = m_{Pb} \cdot c_{Pb} \cdot (t_1 - t_3) \quad (24)$$

Cantitatea de căldură absorbită de apa din calorimetru, calorimetru şi termometru este:

$$Q_{primit} = (m_{apă} \cdot c_{apă} + k) \cdot (t_3 - t_2) \quad (25)$$

Ţinând cont de ecuaţia calorimetrică:

$$|Q_{cedat}| = Q_{primit} \quad (26)$$

rezultă:

$$m_{Pb} \cdot c_{Pb} \cdot (t_1 - t_3) = (m_{apă} \cdot c_{apă} + k) \cdot (t_3 - t_2) \quad (27)$$

Căldura specifică a Pb se poate calcula aplicând relaţia (28).

$$c_{Pb} = \frac{(m_{apa} \cdot c_{apa} + k) \cdot (t_3 - t_2)}{m_{Pb} \cdot (t_1 - t_3)} \quad (28)$$

Cunoscând căldura specifică a Pb se va calcula masa atomică a Pb prin aplicarea relaţiei (23).

3. 1. 2. Calcularea masei moleculare a unui gaz pe baza determinării densităţii relative a gazului în raport cu alt gaz

Pentru determinarea masei moleculare a unui gaz se utilizează metoda determinării densităţii relative a gazului în raport cu un alt gaz.

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

Densitatea relativă D a unui gaz față de un alt gaz reprezintă raportul dintre masele celor două gaze, luate în volume egale, în condiții identice de temperatură și presiune.

$$D = \frac{m_A}{m_B} \text{ (când } V_A = V_B, p_A = p_B, T_A = T_B) \quad (29)$$

m_A, m_B: masa gazului A, respectiv masa gazului B;
V_A, V_B: volumul gazului A, respectiv volumul gazului B;
p_A, p_B: presiunea gazului A, respectiv presiunea gazului B;
T_A, T_B: temperatura gazului A, respectiv temperatura gazului B.

Se cunoaște că:

$$m = n \cdot M \quad (30)$$

n: numărul de moli de substanță cu masa moleculară M.

Ținând cont de faptul că $V_A = V_B$, în condiții identice de presiune și temperatură, rezultă că $n_A = n_B$ (n_A, n_B: numărul de moli de gaz A, respectiv numărul de moli de gaz B). Prin urmare:

$$D = \frac{M_A}{M_B} \quad (31)$$

$$M_A = D \cdot M_B \quad (32)$$

De obicei, densitatea relativă se determină în raport cu hidrogenul sau cu aerul:

$$M = 2{,}016 \cdot D_H \cong 2 \cdot D_H \quad (33)$$

$$M = 28{,}99 \cdot D_{aer} \cong 29 \cdot D_{aer} \quad (34)$$

Masa moleculară este o constantă importantă a unei substanțe pure; impuritățile modifică densitatea vaporilor și prin urmare, se obțin rezultate eronate.

În lucrarea de laborator se va calcula masa moleculară a dioxidului de carbon, pe baza determinării densității relative a acestuia în raport cu aerul.

Dioxidul de carbon va fi obținut într-un aparat Kipp, prin reacția dintre carbonat de calciu și acid clorhidric:

$$CaCO_3 + 2HCl = CaCl_2 + H_2O + CO_2\uparrow$$

Materiale necesare:

- $CaCO_3$, HCl concentrat;
- aparat Kipp pentru obținerea CO_2, balon cu fund plat (sau pahar Erlenmeyer) cu dop de cauciuc, stative și cleme, cilindru gradat, termometru, barometru.

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

Mod de lucru:

Se cântăreşte la balanţa analitică un balon uscat, închis cu un dop de cauciuc. Se notează masa acestuia cu m_1. Dopul trebuie introdus în gâtul balonului până la un anumit semn. Apoi se introduce în balon un tub mic de cauciuc, prin care va trece CO_2 obţinut în aparatul Kipp (figura 16). Pentru a obţine CO_2 se ridică vasul care conţine HCl, astfel încât acesta să fie la nivelul marmurei. Se introduce CO_2 în balon timp de 7-8 minute. Se închide balonul cu dopul de cauciuc şi se cântăreşte. Se notează masa balonului care conţine CO_2 cu m_2. Se repetă umplerea balonului cu CO_2 şi cântărirea până când acesta are o masă constantă. Dacă masele nu diferă cu mai mult de 0.01 g, se consideră că balonul a fost umplut complet.

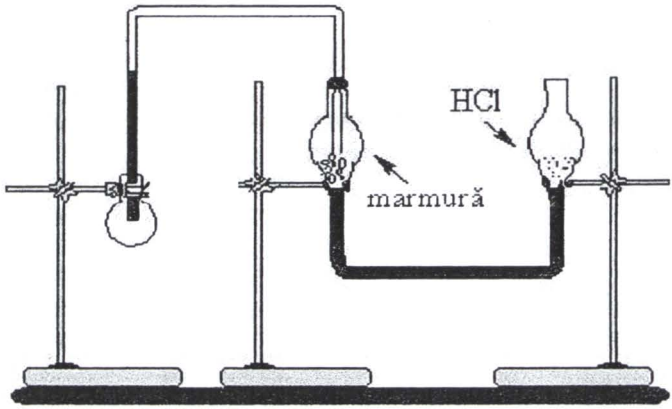


Figura 16. Instalaţia utilizată pentru determinarea masei moleculare a CO_2

Se notează temperatura indicată de termometrul din cameră şi presiunea indicată de barometru.

Pentru determinarea volumului balonului, acesta se umple până la semn cu apă. Apoi se toarnă apa într-un cilindru gradat şi se notează volumul.

Date experimentale şi rezultate:

Datele experimentale şi rezultatele vor fi trecute într-un tabel, după modelul tabelului 16.

Prin aplicarea legii generale a gazelor se calculează volumul gazului din balon în condiţii normale (V_o). Apoi, cunoscând volumul gazului din balon în condiţii normale (V_o) şi ştiind că în condiţii normale un litru de aer cântăreşte 1.2939 g, se calculează masa aerului din balon (m_3).

Din diferenţa ($m_1 - m_3$) se calculează masa balonului gol împreună cu dopul (m_4). Diferenţa ($m_2 - m_4$) reprezintă masa de CO_2 din balon (m_5). Cunoscând masa de CO_2 şi masa de aer, se calculează densitatea relativă a CO_2 faţă de aer şi masa lui moleculară aplicând relaţiile (29) şi (34).

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

Tabelul 16. Datele experimentale şi rezultatele obţinute în urma efectuării experimentului "Determinarea masei moleculare a CO_2"

Masa balonului cu aer şi cu dop, m_1 (g)	
Masa balonului cu CO_2 şi cu dop, m_2 (g)	
Volumul balonului, V (mL)	
Temperatura, t (°C)	
Temperatura absolută, T (K)	
Presiunea, p (mm Hg)	
Volumul de CO_2 în condiţii normale, V_0 (mL)	
Masa de aer, m_3 (g)	
Masa balonului cu dop, m_4 (g)	
Masa de CO_2, m_5 (g)	
Densitatea relativă a CO_2 în raport cu aerul, D	
Masa moleculară a CO_2	

3. 1. 3. Determinarea masei moleculare prin metode care se bazează pe proprietăţile coligative ale soluţiilor

Se numesc proprietăţi coligative ale unei soluţii acele proprietăţi care variază direct proporţional cu cantitatea de substanţă dizolvată în solvent, independent de natura substanţei dizolvate. Astfel, în cazul în care se dizolvă o substanţă într-un anumit solvent se constată o scădere a presiunii de vapori a soluţiei comparativ cu a solventului pur, o creştere a temperaturii de fierbere şi o scădere a temperaturii de solidificare (îngheţare), toate fiind proporţionale cu numărul de moli de substanţă dizolvată într-o anumită cantitate sau volum de solvent.

Când o substanţă nevolatilă este dizolvată într-o cantitate mare de solvent, presiunea de vapori a soluţiei rezultate este mai mică decât aceea a solventului pur, la aceeaşi temperatură. Raoult a stabilit o lege conform căreia scăderea relativă a presiunii de vapori a unei soluţii diluate este direct proporţională cu fracţia molară a substanţei dizolvate (x_d):

$$\frac{p_0 - p}{p_0} = x_d = \frac{n_d}{n_d + n_s} \cong \frac{n_d}{n_s} \qquad (35)$$

p_0: presiunea de vapori a solventului pur;
p: presiunea de vapori a soluţiei;
n_d: numărul de moli de substanţă dizolvată;
n_s: numărul de moli de solvent.

Un lichid fierbe când presiunea lui de vapori este egală cu presiunea exterioară.

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

Dacă se consideră un solvent pur, care fierbe, presiunea sa de vapori este egală cu presiunea atmosferică. Când se adaugă o cantitate mică dintr-o substanţă solubilă în acel volum de solvent, presiunea scade şi fierberea încetează. Pentru a readuce lichidul la fierbere trebuie mărită presiunea sa de vapori, adică trebuie să aibă loc creşterea temperaturii.

Drept consecinţă a micşorării presiunii de vapori de către o substanţă nevolatilă dizolvată într-un solvent, temperatura de fierbere a soluţiei, adică temperatura la care presiunea de vapori devine egală cu presiunea exterioară, este mai ridicată decât temperatura de fierbere a solventului pur.

Dacă se determină experimental temperatura de fierbere a solventului pur T_f^0 şi temperatura de fierbere a unei soluţii T_f, creşterea temperaturii de fierbere a unei soluţii comparativ cu a solventului pur este ΔT_f:

$$\Delta T_f = T_f - T_f^0 \qquad (36)$$

Experimental, s-a constatat că soluţiile îngheaţă la temperaturi mai coborâte decât solvenţii puri. Când se cunosc temperaturile de solidificare a solventului pur T_s^0 şi a unei soluţii T_s, scăderea temperaturii de solidificare a soluţiei comparativ cu a solventului pur ΔT_s se poate obţine astfel:

$$\Delta T_s = T_s^0 - T_s \qquad (37)$$

Studiul îngheţării unei soluţii se numeşte crioscopie.

Scăderea temperaturii de solidificare a unei soluţii este tot o consecinţă a legii lui Raoult.

ΔT_f şi ΔT_s sunt direct proporţionale cu concentraţia soluţiei:

$$\Delta T_f = E \cdot c \qquad (38)$$

şi

$$\Delta T_s = K \cdot c \qquad (39)$$

Constantele E (constanta ebulioscopică) şi K (constanta crioscopică) depind de natura solventului, fiind independente de natura substanţei dizolvate. Este evident că valorile numerice ale constantelor E şi K depind de modul în care este exprimată concentraţia soluţiei. În acest caz, este convenabilă exprimarea concentraţiei soluţiei în moli de substanţă dizolvată în 1000 g de solvent (concentraţie molală a soluţiei).

Dacă m_1 este cantitatea de substanţă dizolvată în m_2 grame solvent şi M este masa moleculară a substanţei dizolvate, atunci concentraţia molală c va fi egală cu $1000 \cdot m_1/M \cdot m_2$. Prin urmare:

$$\Delta T_f = E\frac{1000 \cdot m_1}{M \cdot m_2} \qquad (40)$$

şi

$$\Delta T_s = K\frac{1000 \cdot m_1}{M \cdot m_2} \qquad (41)$$

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

Masa moleculară M a substanței dizolvate poate fi calculată cunoscând fie diferența ΔT_f dintre temperatura de fierbere a soluției și cea a solventului pur:

$$M = E\frac{1000 \cdot m_1}{\Delta T_f \cdot m_2} \qquad (42)$$

fie diferența ΔT_s dintre temperatura de solidificare a solventului pur și cea a soluției:

$$M = K\frac{1000 \cdot m_1}{\Delta T_s \cdot m_2} \qquad (43)$$

În lucrarea de laborator se va utiliza pentru determinarea masei moleculare a unor substanțe atât metoda ebulioscopică, cât și metoda crioscopică.

(a) Determinarea masei moleculare prin metoda ebulioscopică

Materiale necesare:

- substanță solidă a cărei masă moleculară se determină experimental;
- balon cu fund rotund și două (sau trei) gâturi, refrigerent, termometru Beckmann, biuretă, stative și cleme, bec de gaz.

Mod de lucru:

Determinarea masei moleculare prin metoda ebulioscopică se realizează într-o instalație a cărei schemă este prezentată în figura 17.

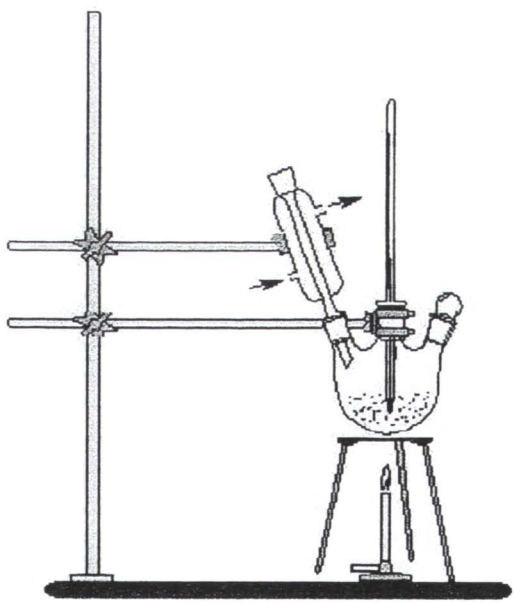


Figura 17. Instalația utilizată pentru determinarea masei moleculare prin metoda ebulioscopică

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

Într-un balon cu fund rotund şi două (sau trei) gâturi se introduc 50 mL apă distilată. Se fixează un termometru Beckmann şi apoi se încălzeşte apa până când începe să fiarbă. După ce apa a ajuns la fierbere, intensitatea încălzirii trebuie menţinută constantă. Experimental, s-a constatat că intensitatea încălzirii este suficientă când prin refrigerent se scurg ~8 picături de apă pe minut, deoarece în acest caz temperatura indicată de termometru corespunde exact temperaturii de fierbere a apei. Dacă se intensifică încălzirea, se observă că temperatura nu se modifică până în momentul când prin refrigerent se scurg ~25 de picături de apă pe minut, după care temperatura începe să crească, deoarece supraîncălzirea devine prea puternică.

Deoarece diferenţa dintre temperaturile de fierbere ale soluţiei şi solventului pur este foarte mică (zecimi sau sutimi de grad Celsius), citirea acestor temperaturi se va face cu un termometru diferenţial (Beckmann). Acest termometru este prevăzut cu două rezervoare de mercur (unul inferior şi altul superior); cantitatea de mercur din rezervorul inferior este reglată în aşa fel încât la temperaturile de fierbere ale solventului şi soluţiei nivelul mercurului să se încadreze în scala termometrului. Citirea temperaturii se face cu două zecimale. Valoarea citită nu reprezintă o temperatură reală de fierbere, semnificaţie fizică având numai diferenţa dintre două temperaturi.

După citirea temperaturii de fierbere a apei, se întrerupe încălzirea. Se cântăreşte la balanţa analitică o pastilă din substanţa a cărei masă moleculară se determină experimental şi se introduce în balon. Se determină temperatura de fierbere a soluţiei, în mod asemănător determinării temperaturii de fierbere a apei.

Date experimentale şi rezultate:

Datele experimentale şi rezultatele vor fi trecute într-un tabel, după modelul tabelului 17.

Tabelul 17. Datele experimentale şi rezultatele obţinute în urma efectuării experimentului "Determinarea masei moleculare prin metoda ebulioscopică"

Masa de substanţă dizolvată, m_1 (g)	
Masa de apă, m_2 (g)	
Temperatura de fierbere a apei, $t_{apă}$	
Temperatura de fierbere a soluţiei, $t_{soluţie}$	
ΔT_f	
Masa moleculară a substanţei dizolvate, M	

Cunoscându-se temperatura de fierbere a solventului pur şi a soluţiei, precum şi cantităţile de solvent şi substanţă dizolvată, se poate calcula masa

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

moleculară a substanței dizolvate. Constanta ebulioscopică a apei este E = 0.512 K·kg/mol.

(b) Determinarea masei moleculare a naftalinei prin metoda crioscopică

Materiale necesare:

- ciclohexan, naftalină, gheață;
- balon cu fund plat şi două gâturi, termometru Beckmann, cilindru gradat, cristalizor, stativ şi clemă.

Mod de lucru:

Determinarea masei moleculare prin metoda crioscopică se realizează într-o instalație a cărei schemă este prezentată în figura 18.

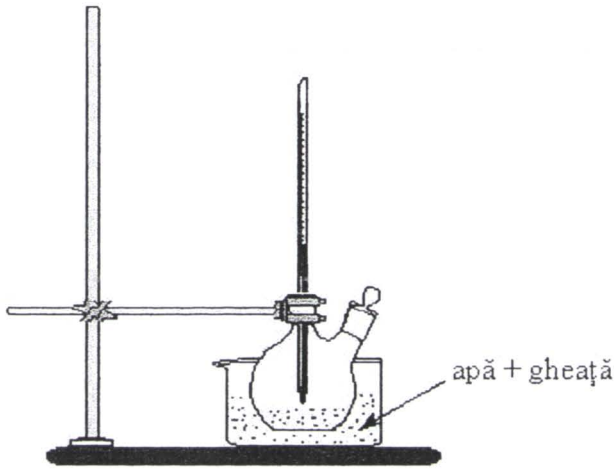


Figura 18. Instalația utilizată pentru determinarea masei moleculare prin metoda crioscopică

Se cântărește la balanța analitică un balon cu fund plat, uscat, închis cu un dop de cauciuc (m_{balon}). În balon se introduc 25 mL cicloxehan, măsurați cu un cilindru gradat. Se închide balonul cu dopul de cauciuc şi se cântăreşte ($m_{balon + ciclohexan}$). Cicloxexanul are o temperatură de topire cuprinsă între 0 °C şi temperatura camerei şi o constantă crioscopică K relativ mare (tabelul 18).

Balonul cu fund plat, care conține cicloxexan, se introduce într-un cristalizor în care se află un amestec de apă şi gheață. Se agită cu grijă conținutul balonului şi se citeşte temperatura când apar primele cristale. Apoi se scoate balonul care conține ciclohexan din cristalizorul cu apă şi gheață şi se notează temperatura când se topeşte ultimul cristal. Temperatura la care apar primele cristale trebuie să fie egală cu temperatura la care se topeşte ultimul cristal.

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

După citirea temperaturii de solidificare a ciclohexanului se introduce în balon o pastilă din substanţa a cărei masă moleculară se determină experimental (naftalina), cântărită la balanţa analitică. Se determină temperatura de solidificare a soluţiei, în mod asemănător determinării temperaturii de solidificare a ciclohexanului.

Tabelul 18. Valorile constantelor E şi K ale unor solvenţi

Solvent	E (K·kg/mol)	K (K·kg/mol)
Apă	0.512	1.86
Benzen	2.53	4.90
Etanol	1.22	
Ciclohexan		19.55
Camfor		40
Naftalină		6.8

Date experimentale şi rezultate:

Datele experimentale şi rezultatele vor fi trecute într-un tabel, după modelul tabelului 19.

Tabelul 19. Datele experimentale şi rezultatele obţinute în urma efectuării experimentului "Determinarea masei moleculare a naftalinei prin metoda crioscopică"

Masa balonului cu dop de cauciuc, m_{balon} (g)	
Masa balonului cu dop de cauciuc care conţine ciclohexan, $m_{balon + ciclohexan}$ (g)	
Masa de ciclohexan: $m_2 = (m_{balon + ciclohexan} - m_{balon})$ (g)	
Masa de naftalină, m_1 (g)	
Temperatura de solidificare a ciclohexanului, $t_{ciclohexan}$	
Temperatura de solidificare a soluţiei, $t_{soluţie}$	
ΔT_s	
Masa moleculară a naftalinei, M	

3. 2. Legile Chimiei

3. 2. 1. Legea conservării masei

Suma maselor substanţelor care intră într-un proces chimic este riguros egală cu suma maselor substanţelor care rezultă din acel proces. Este o lege

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

universală pentru toate formele, proprietăţile şi manifestările materiei şi face parte dintr-un principiu mai general - conservarea materiei şi energiei - cu aplicaţii în toate domeniile de activitate tehnică.

Astfel exprimată, legea nu are o valabilitate absolută, deoarece masa în mişcare m_v variază faţă de masa în repaus m_0, în funcţie de viteza v şi de viteza luminii în vid c, conform relaţiei lui Einstein:

$$m_v = \frac{m_0}{\sqrt{1-\frac{v^2}{c^2}}} \qquad (44)$$

Masa m (în grame sau kilograme) şi energia E (în ergi sau jouli) sunt proprietăţi ale materiei, care conform teoriei relativităţii restrânse sunt legate prin relaţia:

$$E = mc^2 \qquad (45)$$

În conformitate cu această relaţie, degajarea căldurii în unele reacţii chimice este implicit însoţită de o pierdere de masă:

$$\Delta E = \Delta mc^2 \qquad (46)$$

Pierderii de masă de 1 g îi corespunde o pierdere de energie foarte mare: $(1\ g)\cdot(3\cdot10^8\ m/s)^2 = 9\cdot10^{16}$ J.

În reacţiile chimice energice se degajă doar 10^5 cal/mol, ceea ce corespunde unei pierderi infime de masă ($\cong 3\cdot10^{-9}$ g), imposibil de decelat cu ajutorul balanţelor. Din aceste motive, expresia legii conservării masei în forma enunţată este valabilă la reacţiile chimice obişnuite. În reacţiile nucleare, în care se degajă energii mari, legea conservării masei şi energiei devine: "Suma maselor şi energiilor reactanţilor şi produşilor de reacţie, într-un sistem închis, este constantă" sau "Suma maselor reactanţilor este egală cu suma maselor produşilor de reacţie plus deficitul de masă, dat de relaţia lui Einstein":

$$\sum m_i + \sum \frac{E_i}{c^2} = \text{constant} \qquad (47)$$

sau:

$$\sum m_{reactanti} = \sum m_{produsi} + \Delta m \qquad (48)$$

Legea conservării masei se verifică numai în unităţi de masă (verificarea în unităţi de volum conduce la erori, deoarece numeroase reacţii în fază gazoasă au loc cu modificare de volum).

Exemple:

$H_2 + 1/2O_2 = H_2O$

$2\ g + 16\ g = 18\ g$

$CaCO_3 = CaO + CO_2\uparrow$

$100\ g = 56\ g + 44\ g$

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

Legea conservării masei stă la baza formulelor şi ecuaţiilor chimice, iar aspecte ale acestei legi se întâlnesc în: reacţiile nucleare, reacţiile redox (legea electroneutralităţii), reacţiile termochimice (legea Laplace-Lavoisier), etc.

3. 2. 2. Legile proporţiilor

3. 2. 2. 1. Legea proporţiilor definite

Legea proporţiilor definite sau *legea proporţiilor constante* sau *legea constanţei compoziţiei* se enunţă astfel: "Indiferent de metoda prin care se obţine o combinaţie chimică, componentele ce o alcătuiesc se găsesc întotdeauna în proporţii de masă constante" sau "Substanţele reacţionează în raporturi de masă constante. Dacă unul din reactanţi este în exces, atunci excesul rămâne nereacţionat". De exemplu, apa se poate obţine pe mai multe căi:

$H_2 + 1/2O_2 = H_2O$

$NaOH + HCl = H_2O + NaCl$

$C_2H_2 + 5/2O_2 = H_2O + 2CO_2$

dar în toate cazurile raportul de combinare este H : O = 2 : 16 = 1 : 8.

De asemenea, în reacţia:

$H_2SO_4 + 2NaOH = Na_2SO_4 + 2H_2O$

raportul de masă al reactanţilor este H_2SO_4 : NaOH = 98 : 2·40 = 49 : 40.

Conform acestei legi, schimbarea compoziţiei substanţelor, prin transformări chimice, are loc în mod discontinuu.

În lucrarea de laborator se va verifica legea proporţiilor constante prin deducerea raportului de combinare Mg : O în cazul formării MgO prin arderea Mg în aer.

Magneziul este un metal cu o reactivitate moderată. La temperatura camerei, magneziul reacţionează foarte lent cu oxigenul. Din această cauză, magneziul poate fi păstrat o perioadă lungă de timp în aer, fără a se observa o oxidare apreciabilă a acestuia. Aprins în aer, magneziul arde cu o flacără luminoasă, obţinându-se MgO. Datorită luminii puternice pe care o emană în timpul arderii, magneziul se întrebuinţează la fabricarea rachetelor luminoase.

Pentru a deduce raportul de combinare Mg : O, magneziul va fi încălzit într-un creuzet acoperit parţial cu un capac, astfel încât să se asigure o expunere treptată a magneziul faţă de oxigenul din aer. În aceste condiţii, magneziul va suferi o oxidare controlată, transformându-se în oxid de magneziu.

Deoarece aerul conţine o cantitate mare de azot, este posibil ca o parte din magneziu, prin încălzire în aer, să se transforme în azotură de magneziu, Mg_3N_2. Azotura de magneziu, prin reacţie cu apa, la cald, este transformată în oxid de magneziu:

$Mg_3N_2 + 3H_2O = 3MgO + 2NH_3$

Amoniacul degajat în această reacţie poate fi detectat după mirosul său specific.

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

Magneziul este un metal din grupa II A şi oxidul său are formula MgO. Ţinând seama de această formulă, se poate calcula procentul de magneziu din oxidul de magneziu; MgO conţine ~60% Mg.

Pe baza datelor experimentale, cunoscând masa de magneziu care este supusă oxidării şi masa de oxid de magneziu care rezultă în urma oxidării magneziului, se va calcula raportul de combinare Mg : O în MgO.

Materiale necesare:

- Mg;
- creuzet, trepied, triunghi cu inele de şamotă, bec de gaz.

Mod de lucru:

Se cântăreşte la balanţa analitică un creuzet de porţelan gol, care a fost calcinat şi răcit în exicator. Se notează masa creuzetului cu m_1. Se repetă operaţiile de calcinare, răcire şi cântărire a creuzetului până când acesta are o masă constantă. Se introduce în creuzet o cantitate de Mg cuprinsă între 0.05 şi 0.1 g. Se cântăreşte creuzetul care conţine Mg şi se notează masa cu m_2.

Se aşează creuzetul care conţine Mg pe un triunghi cu inele de şamotă. Se acoperă parţial creuzetul cu un capac şi se încălzeşte lent, cu flacără mică, astfel încât să se evite aprinderea magneziului. După aproximativ 10 minute se înlătură flacăra becului de gaz şi se lasă creuzetul să se răcească timp de câteva minute. Apoi se înlătură capacul creuzetului şi se examinează conţinutul acestuia. Dacă mai există magneziu nereacţionat, se acoperă creuzetul şi se continuă încălzirea, până când nu se mai observă magneziu nereacţionat.

După ce a reacţionat tot magneziul, se înlătură flacăra becului de gaz şi se lasă creuzetul să se răcească la temperatura camerei. Apoi se adaugă la conţinutul creuzetului 1-2 mL apă distilată şi se reia încălzirea, cu flacără mică, până la evaporarea completă a apei. Dacă o parte din magneziu a reacţionat cu azotul din aer, după adăugarea apei se va simţi un miros de amoniac. După evaporarea apei se măreşte flacăra becului de gaz şi se continuă încălzirea încă 5 minute.

În continuare, se introduce creuzetul fierbinte în exicator. Capacul exicatorului se lasă 1-2 minute puţin deplasat, pentru a lăsa aerul cald din exicator să iasă afară, iar apoi se închide exicatorul etanş şi se lasă creuzetul să se răcească timp de 30 de minute. Creuzetul răcit la temperatura camerei se cântăreşte şi se notează masa cu m_3.

Se repetă încălzirea, răcirea şi cântărirea creuzetului, până când acesta are o masă constantă.

Date experimentale şi rezultate:

Datele experimentale şi rezultatele vor fi trecute într-un tabel, după modelul tabelului 20.

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

Tabelul 20. Datele experimentale şi rezultatele obţinute în urma efectuării experimentului "Verificarea legii proporţiilor definite"

Masa creuzetului gol, m_1 (g)	
Masa creuzetului cu magneziu, m_2 (g)	
Masa de magneziu: (m_2 - m_1) (g)	
Masa creuzetului cu oxid de magneziu, m_3 (g)	
Masa de oxid de magneziu: (m_3 - m_1) (g)	
Raportul Mg : O în MgO	

3. 2. 2. 2. Legea proporţiilor multiple

Dacă două elemente reacţionează pentru a forma mai multe combinaţii, atunci diferitele cantităţi ale unuia dintre elemente, care reacţionează cu aceeaşi cantitate dintr-un alt element pentru a forma mai mulţi compuşi chimici se găsesc între ele în rapoarte de numere întregi şi mici.

Exemplu:

În cazul oxizilor azotului:

N_2O	28 : 16	sau	14 : 8	sau	1 : 1
NO	14 : 16		14 : 16		1 : 2
N_2O_3	28 : 48		14 : 24		1 : 3
NO_2	14 : 32		14 : 32		1 : 4
N_2O_5	28 : 80		14 : 40		1 : 5

În lucrarea de laborator se va verifica legea proporţiilor multiple prin deducerea raportului de combinare Cu : O la formarea oxizilor cuprului CuO şi Cu_2O.

Materiale necesare:

- CuO, Cu_2O, Zn, HCl concentrat;
- nacele, aparat Kipp pentru obţinerea hidrogenului, pâlnie de picurare, tub de sticlă, eprubetă, stative şi cleme, bec de gaz.

Mod de lucru:

Demonstrarea legii proporţiilor multiple se realizează într-o instalaţie a cărei schemă este prezentată în figura 19.

Se cântăresc la balanţa analitică 2 nacele numerotate. Se notează masele nacelelor cu m_1 şi m_2. Într-una dintre nacele se introduce Cu_2O (~1 g), iar în cealaltă CuO (~1 g). Se cântăresc nacelele care conţin Cu_2O şi CuO şi se notează masele acestora cu m_3 şi m_4. Apoi se fixează nacelele în poziţie orizontală în mijlocul unui tub de sticlă greu fuzibilă. Tubul se racordează într-o parte la un aparat Kipp în care se obţine hidrogen, iar în cealaltă parte se pune în legătură cu un tub de sticlă efilat prin care se culege hidrogenul.

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

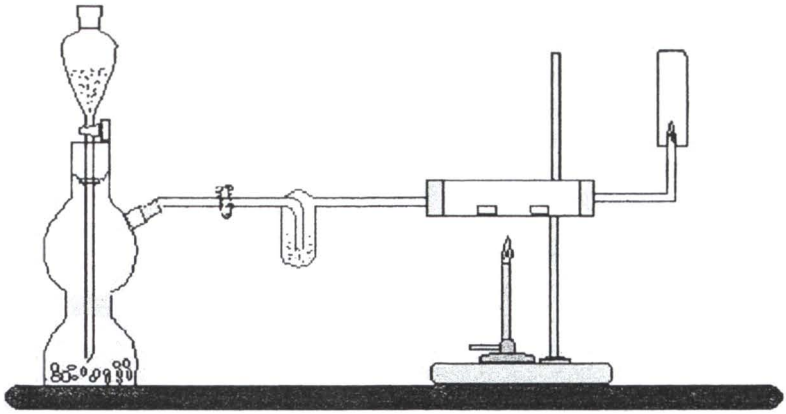


Figura 19. Instalaţia utilizată pentru demonstrarea legii proporţiilor multiple

Se începe producerea hidrogenului, care va trece prin tubul de sticlă în care se află nacelele. Hidrogenul va dislocui aerul din tub. Umplerea tubului cu hidrogen se verifică prin colectarea acestuia într-o eprubetă aşezată cu gura în jos în tubuşorul efilat de la capătul tubului de sticlă. Se dă eprubeta la o parte tot cu gura în jos şi se aprinde hidrogenul cu flacăra unui chibrit. Dacă eprubeta conţine numai hidrogen, atunci acesta se aprinde liniştit; cu această flacără se aprinde hidrogenul din tubuşorul efilat de la capătul tubului în care se află nacelele, care trebuie să ardă în tot timpul reacţiei de reducere a oxizilor de cupru.

După ce au fost făcute toate operaţiile de pregătire, se montează un bec de gaz sub nacelele din tubul de sticlă. Se încălzesc nacelele care conţin oxizi de cupru. În prezenţa hidrogenului, oxizii de cupru se vor reduce la cupru. Reacţia se consideră terminată când în nacele rămâne un reziduu de culoare roşie-cărămizie, caracteristică cuprului metalic.

Apoi se îndepărtează becul de gaz şi după câteva minute se scot nacelele din tub şi se pun în exicator. Capacul exicatorului se lasă 1-2 minute puţin deplasat, pentru a lăsa aerul cald din exicator să iasă afară, iar apoi se închide exicatorul etanş şi se lasă nacelele să se răcească timp de 30 de minute. Nacelele răcite la temperatura camerei se cântăresc şi se notează masele acestora cu m_5 şi m_6. Se repetă încălzirea, răcirea şi cântărirea nacelelor, până când acestea au o masă constantă.

Date experimentale şi rezultate:

Datele experimentale şi rezultatele vor fi trecute într-un tabel, după modelul tabelului 21.

Pe baza datelor experimentale vor fi calculate masele de cupru şi de oxigen din Cu_2O şi CuO, precum şi raportul Cu : O în Cu_2O şi CuO.

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

Tabelul 21. Datele experimentale şi rezultatele obţinute în urma efectuării experimentului "Verificarea legii proporţiilor multiple"

Masa nacelei (1), m_1 (g)	
Masa nacelei (2), m_2 (g)	
Masa nacelei (1) + Cu_2O, m_3 (g)	
Masa nacelei (2) + CuO, m_4 (g)	
Masa de Cu_2O: (m_3 - m_1) (g)	
Masa de CuO: (m_4 - m_2) (g)	
Masa nacelei (1) + Cu, m_5 (g)	
Masa nacelei (2) + Cu, m_6 (g)	
Masa de Cu din Cu_2O: (m_5 - m_1) (g)	
Masa de Cu din CuO: (m_6 - m_2) (g)	
Masa de O din Cu_2O: (m_3 - m_5) (g)	
Masa de O din CuO: (m_4 - m_6) (g)	
Raportul Cu : O în Cu_2O: $\frac{m_5 - m_1}{m_3 - m_5}$	
Raportul Cu : O în CuO: $\frac{m_6 - m_2}{m_4 - m_6}$	

3. 2. 2. 3. Legea proporţiilor echivalente

Masele elementelor care se combină sau se substituie sunt proporţionale cu echivalenţii lor. Astfel, în cazul reacţiei dintre substanţele A (masa m_A) şi B (masa m_B) legea echivalenţilor stabileşte:

$$\frac{m_A}{m_B} = \frac{E_{gA}}{E_{gB}} \qquad (49)$$

Echivalentul chimic este un număr care arată câte grame dintr-o substanţă simplă se combină cu 1 g de hidrogen sau 8 g de oxigen (sau înlocuiesc aceleaşi cantităţi de hidrogen sau oxigen în combinaţiile lor). Echivalentul unei substanţe compuse este numărul care arată câte grame din acea substanţă reacţionează cu 1 g de hidrogen (sau cu 8 g de oxigen) sau, în general, cu un echivalent al oricărei substanţe.

Echivalentul gram este echivalentul chimic exprimat în grame.

Echivalentul chimic poate fi calculat pe baza relaţiilor din tabelul 22.

Pentru determinarea experimentală a echivalentului gram se folosesc metode chimice (reacţii de combinare, reacţii de înlocuire etc.) şi metode electrochimice. În lucrările de laborator se va determina experimental echivalentul gram al Zn, Mg, $CaCO_3$ şi al acidului oxalic prin metode chimice.

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

Tabelul 22. Relaţiile de calcul al echivalentului chimic

Substanţa	Relaţia de calcul al echivalentului chimic	Exemple
element	$E_{element} = \frac{A_{element}}{nr.\ de\ oxidare}$	$E_{Na} = 23/1$ $1E_{g\ Na} = 23\ g$
acid	$E_{acid} = \frac{M_{acid}}{nr.\ atomi\ de\ hidrogen\ ionizabili}$	$E_{HCl} = 36.5/1$ $1E_{g\ HCl} = 36.5\ g$
bază	$E_{baza} = \frac{M_{baza}}{nr.\ protoni\ \ pe\ care\ ii\ accepta}$	$E_{NaOH} = 40/1$ $1E_{g\ NaOH} = 40\ g$
sare	$E_{sare} = \frac{M_{sare}}{nr.\ atomi\ metal \times nr.\ de\ oxidare\ metal}$	$E_{CuSO_4} = 160/1 \cdot 2$ $1E_{g\ CuSO_4} = 80\ g$
oxidant sau reducător	$E_{ox\ (red)} = \frac{M_{ox\ (red)}\ (sau\ A_{ox\ (red)})}{nr.\ electroni\ transferati}$	$E_{KMnO_4} = 158/5$ $1E_{g\ KMnO_4} = 31.6\ g$ $(Mn^{+7} + 5e^- \rightarrow Mn^{+2})$

(a) Determinarea echivalentului gram al Zn

Echivalentul gram al zincului va fi determinat efectuând reacţia dintre zinc şi acid clorhidric:

$$Zn + 2HCl = ZnCl_2 + H_2\uparrow$$

Materiale necesare:

- zinc, soluţie de HCl 1 : 3;
- 2 tuburi de sticlă gradate (sau 2 biurete), eprubetă cu bulă, tuburi de legătură din cauciuc, pâlnie cu coada lungă, termometru, barometru, stativ metalic, cleme şi mufe.

Mod de lucru:

Determinarea echivalentului gram al zincului se realizează într-o instalaţie a cărei schemă este prezentată în figura 20.

În cele două tuburi de sticlă fixate în stativ în poziţie verticală şi care comunică între ele prin intermediul unui tub de cauciuc se introduce apă distilată, astfel încât tuburile să fie umplute pe jumătate. Înainte de a începe experienţa, trebuie să se verifice etanşeitatea instalaţiei. În acest scop, se ridică şi se coboară tubul care are capătul superior deschis (tubul din partea dreaptă); nivelul apei în celălalt tub nu trebuie să se ridice şi să coboare brusc, ci să varieze puţin. În caz contrar, dopul eprubetei trebuie închis mai bine.

Se cântăreşte o cantitate de zinc cuprinsă între 0,05 şi 0,08 g şi se pune cu grijă în adâncitura eprubetei (aceasta găsindu-se în poziţie înclinată - punctată în

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

figura 20). Se toarnă în eprubeta cu bulă, printr-o pâlnie cu coada lungă, pentru a nu uda pereții, 10 mL HCl diluat (1 : 3). Eprubeta aflată în poziție înclinată se astupă etanș. Apoi nivelul apei din ambele tuburi trebuie adus la aceeași înălțime. Se notează nivelul apei din tubul gradat din partea dreaptă (V_1) cu o precizie de 0,05 mL. În continuare, se aduce eprubeta în poziție verticală. Metalul va cădea în acid și va începe degajarea hidrogenului.

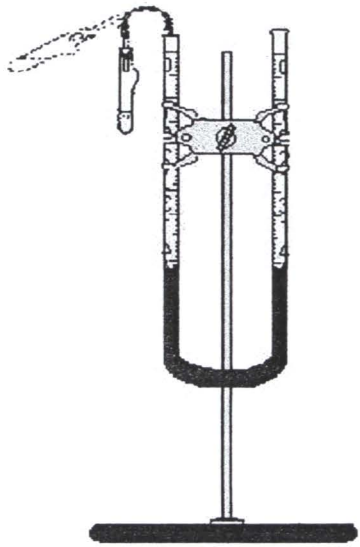


Figura 20. Instalația utilizată pentru determinarea echivalentului gram al zincului

Sub presiunea hidrogenului care se formează în urma reacției dintre Zn și HCl lichidul din tubul închis coboară, iar în celălalt tub urcă. După terminarea reacției se lasă eprubeta să se răcească (reacția fiind ușor exotermă) și se aduce apa din cele două tuburi la același nivel, lăsând în jos tubul din partea dreaptă. Se notează cu exactitate noua poziție a lichidului din tubul gradat din partea dreaptă (V_2). Se notează temperatura indicată de termometru și presiunea atmosferică indicată de barometru.

Se va repeta experiența de două ori.

Date experimentale și rezultate:

Datele experimentale și rezultatele vor fi trecute într-un tabel, după modelul tabelului 23.

Prin aplicarea legii generale a gazelor se calculează volumul de hidrogen în condiții normale (V_o). În calcul trebuie să se țină cont de presiunea parțială a vaporilor de apă, deoarece hidrogenul a fost cules deasupra apei. Presiunea de vapori a apei la diverse temperaturi este indicată în tabelul 24. Apoi, cunoscând

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

volumul de hidrogen în condiţii normale (V_o) şi ştiind că în condiţii normale volumul molar al oricărui gaz este 22.4 L, se calculează masa hidrogenului.

Tabelul 23. Datele experimentale şi rezultatele obţinute în urma efectuării experimentului "Determinarea echivalentului gram al zincului"

Nr. probei	1	2	3
Cantitatea de Zn, m_{Zn} (g)			
Nivelul iniţial al apei, V_1 (mL)			
Nivelul apei după reacţie, V_2 (mL)			
Volumul de H_2 degajat: $V = V_1 - V_2$ (mL)			
Temperatura, t (°C)			
Temperatura absolută, T (K)			
Presiunea atmosferică, p_1 (mm Hg)			
Presiunea de vapori a apei la t °C, p_2 (mm Hg)			
Presiunea hidrogenului: $p_{H_2} = p_1 - p_2$ (mm Hg)			
Volumul de H_2 (în condiţii normale), V_0 (mL)			
Masa de H_2, m_{H_2} (g)			
$E_{g\,Zn}$ (g)			

Tabelul 24. Presiunea de vapori a apei la diverse temperaturi

t (°C)	p_{H_2O} (mm Hg)
20	17,54
21	18,65
22	19,83
23	20,07
24	23,38
25	23,76
26	25,21
27	26,75
28	28,35
29	30,04

Echivalentul gram al zincului se va calcula aplicând formula (50).

$$E_{g\,Zn} = \frac{E_{g\,H} \cdot m_{Zn}}{m_H} \qquad (50)$$

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

Echivalentul gram al Zn determinat experimental va fi mai mare decât cel teoretic dacă metalul conţine impurităţi insolubile în acid.

(b) Determinarea echivalentului gram al Mg

Echivalentul gram al magneziului se determină experimental efectuând reacţia dintre Mg şi HNO_3:

$Mg + 4HNO_3 = Mg(NO_3)_2 + 2NO_2 + 2H_2O$

$Mg(NO_3)_2$ obţinut în această reacţie este calcinat:

$2Mg(NO_3)_2 = 2MgO + 4NO_2 + O_2$

Pe baza datelor experimentale se va calcula masa de oxigen cu care se combină o anumită cantitate de Mg.

Materiale necesare:

- Mg, soluţie de acid azotic 1 : 1;
- creuzet de porţelan, exicator, baie de nisip, trepied, sită de azbest; triunghi cu inele de şamotă, bec de gaz.

Mod de lucru:

Se cântăreşte la balanţa analitică un creuzet de porţelan gol, care a fost calcinat şi răcit în exicator. Se notează masa creuzetului cu m_1. Se repetă operaţiile de calcinare, răcire şi cântărire a creuzetului până când acesta are o masă constantă. Se introduce în creuzet o cantitate de Mg cuprinsă între 0.05 şi 0.1 g. Se cântăreşte creuzetul care conţine Mg şi se notează masa cu m_2.

Operaţiile următoare se efectuează în nişă. Cu ajutorul pipetei se adaugă în creuzet soluţie de HNO_3 1 : 1, în porţii mici de câte 1-2 mL, până când reacţionează tot magneziul. Nu se foloseşte un exces prea mare de acid; după adăugarea fiecărei porţii de soluţie de HNO_3 se aşteaptă până când nu se mai degajă vapori bruni de oxizi de azot.

În continuare, se aşează creuzetul pe o baie de nisip (pusă pe un trepied). Sub trepied se pune un bec de gaz cu flacăra moderată şi se încălzeşte până când are loc evaporarea completă a excesului de acid (până când nu se mai degajă oxizi de azot, iar sarea formată se usucă). Apoi se aşează creuzetul pe un triunghi cu inele de şamotă. Se măreşte flacăra becului de gaz şi se calcinează sarea până când nu se mai degajă oxizi de azot.

După calcinarea sării, se introduce creuzetul fierbinte în exicator. Capacul exicatorului se lasă 1-2 minute puţin deplasat, pentru a lăsa aerul cald din exicator să iasă afară, iar apoi se închide exicatorul etanş şi se lasă creuzetul să se răcească timp de 30 de minute. Creuzetul răcit la temperatura camerei se cântăreşte şi se notează masa cu m_3. Pentru a verifica descompunerea totală a $Mg(NO_3)_2$, se repetă calcinarea timp de 15 minute. Apoi se răceşte creuzetul timp de 30 de minute şi se cântăreşte din nou. Diferenţa dintre cele două cântăriri nu trebuie să

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

depăşească 0.002 g (în caz contrar, se repetă calcinarea, răcirea şi cântărirea creuzetului, până când acesta are o masă constantă).

Date experimentale şi rezultate:

Datele experimentale şi rezultatele vor fi trecute într-un tabel, după modelul tabelului 25.

Tabelul 25. Datele experimentale şi rezultatele obţinute în urma efectuării experimentului "Determinarea echivalentului gram al magneziului"

Masa creuzetului gol, m_1 (g)	
Masa creuzetului cu Mg, m_2 (g)	
Masa creuzetului cu MgO, m_3 (g)	
Masa de Mg: $m_{Mg} = (m_2 - m_1)$ (g)	
Masa de MgO: $m_{MgO} = (m_3 - m_1)$ (g)	
Masa de oxigen: $m_O = [(m_3 - m_1) - (m_2 - m_1)]$ (g)	
$E_{g\ Mg}$ (g)	

Echivalentul gram al magneziului se va calcula aplicând formula (51).

$$E_{g\,Mg} = \frac{E_{g\,O} \cdot m_{Mg}}{m_O} \qquad (51)$$

(c) Determinarea echivalentului gram al carbonatului de calciu

Metoda de determinare a echivalentului gram al $CaCO_3$ utilizează reacţia dintre $CaCO_3$ şi HCl:

$CaCO_3 + 2HCl = CaCl_2 + H_2O + CO_2\uparrow$

Ştiind că substanţele reacţionează între ele în cantităţi proporţionale cu echivalenţii lor, se poate calcula echivalentul gram al $CaCO_3$ dacă se cunoaşte masa de $CaCO_3$ care reacţionează complet cu o anumită cantitate de HCl.

Materiale necesare:

- $CaCO_3$ (marmură), soluţie de HCl 1 N cu factor cunoscut;
- pahar Berzelius de 50 mL, stativ şi clemă, biuretă, baie de nisip, trepied, exicator, bec de gaz.

Mod de lucru:

Se cântăreşte la balanţa analitică un pahar Berzelius de 50 mL curat şi uscat. Se notează masa paharului cu m_1. Se introduc în pahar câteva bucăţi mici de marmură (~2-3 g) şi se cântăreşte din nou. Se notează masa paharului cu marmură cu m_2. Se adaugă peste marmura din pahar 15 mL soluţie de HCl 1 N (cu factorul

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

cunoscut), folosind o biuretă. În pahar se produce o efervescenţă datorită degajării CO_2. După încetarea efervescenţei, se pune paharul pe o baie de nisip şi se încălzeşte până la 60-70 °C. Încălzirea se continuă până când nu se mai degajă CO_2. Se scurge soluţia din pahar, având grijă să nu cadă vreo bucăţică de marmură nereacţionată. Apoi se spală marmura de 2-3 ori cu apă distilată. Se scurge soluţia, iar marmura nereacţionată, fără a fi scoasă din pahar, se usucă în etuvă la 110 °C.

În continuare, se introduce paharul cu marmura nereacţionată în exicator şi se lasă să se răcească timp de 30 de minute. După răcire la temperatura camerei se cântăreşte şi se notează cu m_3 masa paharului care conţine marmură nereacţionată.

Date experimentale şi rezultate:

Datele experimentale şi rezultatele vor fi trecute într-un tabel, după modelul tabelului 26.

Tabelul 26. Datele experimentale şi rezultatele obţinute în urma efectuării experimentului "Determinarea echivalentului gram al $CaCO_3$"

Masa paharului gol, m_1 (g)	
Masa paharului cu $CaCO_3$ înainte de reacţie, m_2 (g)	
Masa paharului cu $CaCO_3$ după reacţie, m_3 (g)	
Masa de $CaCO_3$ înainte de reacţie: $(m_2 - m_1)$ (g)	
Masa de $CaCO_3$ după reacţie: $(m_3 - m_1)$ (g)	
Masa de $CaCO_3$ reacţionat: $m_{CaCO_3} = [(m_2 - m_1) - (m_3 - m_1)]$ (g)	
Masa de HCl, m_{HCl} (g)	
$E_{g\ CaCO_3}$ (g)	

Cunoscând cantităţile de $CaCO_3$ şi HCl care au reacţionat, se poate calcula echivalentul gram al $CaCO_3$ pe baza formulei (52).

$$E_{g\,CaCO_3} = \frac{E_{g\,HCl} \cdot m_{CaCO_3}}{m_{HCl}} \qquad (52)$$

Cantitatea de HCl care a reacţionat se calculează ţinând cont de faptul că se utilizează un anumit volum de soluţie de HCl 1 N cu factor F cunoscut.

(d) Determinarea echivalentului gram al acidului oxalic

Pentru determinarea echivalentului gram al acidului oxalic se titrează o soluţie de acid oxalic cu soluţie de hidroxid de sodiu. Are loc o reacţie de neutralizare:

$$H_2C_2O_4 + 2NaOH = Na_2C_2O_4 + 2H_2O$$

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

Cunoscând echivalentul gram al hidroxidului de sodiu (40 g) şi cantităţile de hidroxid de sodiu şi acid oxalic care reacţionează, se poate calcula echivalentul gram al acidului oxalic.

Materiale necesare:

- soluţie de NaOH 5% ($\rho = 1.06$ g/mL), soluţie de acid oxalic 3% ($\rho = 1.023$ g/mL), soluţie de fenolftaleină;
- 2 biurete, stativ, cleme, 2 pâlnii, 2 pahare Erlenmeyer.

Mod de lucru:

Pentru efectuarea titrării se montează două biurete ca în schema prezentată în figura 21.

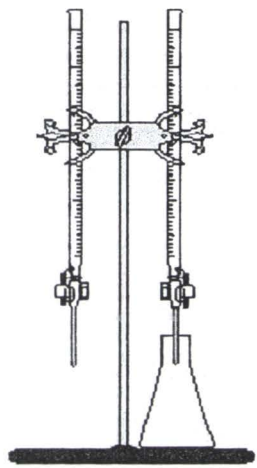


Figura 21. Modul de montare a biuretelor pentru efectuarea unei titrări

În prealabil, biuretele se spală cantitativ cu apă şi cu soluţiile cu care se vor umple, pentru a nu fi modificate concentraţiile soluţiilor utilizate pentru efectuarea titrării. Într-o biuretă se introduce soluţia de hidroxid de sodiu. Cealaltă biuretă se umple cu soluţie de acid oxalic. La umplerea biuretelor se va urmări ca tubul lor efilat să fie plin cu soluţie. Se stabileşte nivelul soluţiei în fiecare biuretă, astfel încât meniscul inferior al nivelului lichidului în biuretă să fie tangent la diviziunea zero a biuretei.

Se ia într-un pahar Erlenmeyer o probă de 20 mL soluţie de acid oxalic peste care se adaugă 2-3 picături de soluţie de fenolftaleină şi se titrează cu soluţie de hidroxid de sodiu până când soluţia din pahar se colorează în roz. Se citeşte cu atenţie volumul soluţiei de hidroxid de sodiu folosit la titrare. Se va repeta experienţa de cel puţin două ori, până când volumul soluţiei de hidroxid de sodiu utilizat la titrare nu va diferi cu mai mult de 0.1 mL.

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

Date experimentale şi rezultate:

Datele experimentale şi rezultatele vor fi trecute într-un tabel, după modelul tabelului 27.

Tabelul 27. Datele experimentale şi rezultatele obţinute în urma efectuării experimentului "Determinarea echivalentului gram al acidului oxalic"

Nr. probei	1	2	3
Volumul de soluţie de acid oxalic (mL)			
Volumul de soluţie de NaOH (mL)			
Masa de soluţie de acid oxalic (g)			
Masa de soluţie de NaOH (g)			
Masa de acid oxalic (g)			
Masa de NaOH (g)			
$E_{g\ acid\ oxalic}$ (g)			

Cunoscând concentraţiile şi densităţile soluţiilor, se calculează cantităţile de NaOH şi $H_2C_2O_4 \cdot 2H_2O$ aflate în volumele de soluţii folosite în reacţia de neutralizare.

Echivalentul gram al acidului oxalic se va calcula aplicând formula (53).

$$E_{g\ H_2C_2O_4 \cdot 2H_2O} = \frac{E_{g\ NaOH} \cdot m_{H_2C_2O_4 \cdot 2H_2O}}{m_{NaOH}} \qquad (53)$$

Rezultatele se verifică ştiind că echivalentul gram al acidului oxalic se calculează împărţind masa moleculară a acestuia (ţinând cont şi de apa de cristalizare) la numărul ionilor de hidrogen înlocuiţi de metal.

3. 3. Legile Gazelor

O masă de gaz este caracterizată de trei parametri: presiunea, volumul şi temperatura. Aceste mărimi se numesc variabile (sau parametri) de stare.

Gazele se numesc perfecte sau ideale când moleculele lor pot fi considerate punctiforme şi nu se exercită interacţiuni între ele. Starea de gaz perfect se aplică şi gazelor reale atunci când acestea se găsesc la o presiune joasă şi la o temperatură înaltă.

Gazul ideal, ca sistem termodinamic, poate să sufere procese termodinamice în care unul dintre parametri se menţine constant. Asemenea transformări sunt: izoterme (temperatura T este constantă), izobare (presiunea p este constantă), izocore (volumul V este constant).

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

Legea Boyle-Mariotte sau *legea transformării izoterme* se enunţă astfel: "La temperatură constantă, volumul ocupat de o masă determinată de gaz este proporţional cu presiunea sub care se află gazul". Cantitativ, legea se scrie:

pV = constant (temperatura T este constantă, masa gazului m este constantă) (54)

Pentru mai multe stări 1, 2, ... , n prin care trece gazul ideal când T = constant şi m = constant, legea stabileşte că:

$$p_1V_1 = p_2V_2 = ... = p_nV_n \quad (55)$$

p_1, V_1; p_2, V_2; ...; p_n, V_n: presiunea şi volumul gazului în stările 1, 2, ... , n.

Legea Gay-Lussac sau *legea transformării izobare* stabileşte o dependenţă între volumul unui gaz şi temperatură când presiunea se menţine constantă. La presiune constantă, volumul ocupat de o masă determinată de gaz variază direct proporţional cu temperatura absolută:

$$\frac{V}{T} = \text{constant} \quad \text{(presiunea p este constantă, masa gazului m este constantă)} \quad (56)$$

Dacă se notează cu V_1 volumul unei mase de gaz la temperatura T_1 şi cu V_2 volumul aceleiaşi mase de gaz la temperatura T_2, se poate scrie relaţia:

$$\frac{V_1}{V_2} = \frac{T_1}{T_2} = \text{constant} \quad (57)$$

Legea lui Charles sau *legea transformării izocore* stabileşte o dependenţă între presiunea unui gaz şi temperatură, când volumul se menţine constant. La volum constant, presiunea unei mase determinate de gaz variază direct proporţional cu temperatura absolută:

$$\frac{p}{T} = \text{constant} \quad \text{(volumul V este constant, masa gazului m este constantă)} \quad (58)$$

Şi în acest caz, dacă se notează cu p_1 presiunea gazului la temperatura T_1 şi cu p_2 presiunea gazului la temperatura T_2, se poate scrie:

$$\frac{p_1}{p_2} = \frac{T_1}{T_2} = \text{constant} \quad (59)$$

Transformarea cea mai generală pe care o poate suferi un gaz are loc atunci când variază toate cele trei mărimi caracteristice (presiune, volum, temperatură). Interdependenţa dintre acestea este stabilită de *legea generală a gazelor* care reuneşte într-o expresie comună legile gazelor. Această expresie este:

$$\frac{pV}{T} = \text{constant} \quad (60)$$

Pentru o masă de gaz care are volumul V_1, presiunea p_1 şi temperatura T_1, iar prin modificarea presiunii la p_2, volumul va deveni V_2 şi temperatura T_2, se poate scrie relaţia:

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

$$\frac{p_1 V_1}{T_1} = \frac{p_2 V_2}{T_2} \qquad (61)$$

Pentru cazul în care starea unui gaz este aceea de condiţii normale, notaţiile presiunii, volumului şi temperaturii din relaţia (61) se înlocuiesc cu p_0, V_0, T_0, respectiv p, V, T. Relaţia în acest caz devine:

$$\frac{p_0 V_0}{T_0} = \frac{pV}{T} \qquad (62)$$

Prin condiţii normale de temperatură şi presiune se înţelege: temperatura de 0 °C (273 K) şi presiunea de 1 atm = 760 mm Hg = 760 torri = $1.013 \cdot 10^5$ N/m^2.

Pe baza legilor gazelor ideale a fost stabilită o dependenţă între parametrii de stare ai gazului ideal, aflat într-o stare de echilibru. Expresia matematică a dependenţei dintre parametrii de stare ai gazului se numeşte *ecuaţia Clapeyron-Mendeleev* sau *ecuaţia de stare a gazelor perfecte*:

$$pV = RT \qquad (63)$$

p: presiunea gazului;
V: volumul gazului;
R: constanta generală a gazelor perfecte;
T: temperatura absolută a gazului.

Ecuaţia de stare a gazelor perfecte stabileşte că produsul dintre presiunea şi volumul unui mol de gaz este proporţional cu temperatura absolută a gazului.

Constanta generală a gazelor perfecte R este definită pe baza relaţiei:

$$R = \frac{p_0 V_0}{T_0} \qquad (64)$$

Constanta generală a gazelor perfecte R are aceeaşi valoare pentru toate gazele. Valoarea lui R depinde de unităţile alese:

$$R = \frac{1\,\text{atm} \cdot 22.4\,\text{L/mol}}{273\,\text{K}} = 0.082\,\text{L·atm/mol·K}$$

$$R = \frac{760\,\text{mm Hg} \cdot 22400\,\text{cm}^3/\text{mol}}{273\,\text{K}} = 62400\,\text{cm}^3\text{·mm Hg/K·mol}$$

$$R = \frac{1.013 \cdot 10^5\,\text{N/m}^2 \cdot 22.4\,\text{m}^3/\text{kmol}}{273\,\text{K}} = 8.31 \cdot 10^3\,\text{J/kmol·K} = 8.31\,\text{J/mol·K}$$

Dacă relaţia (63) se referă la n moli de gaz, aceasta devine:

$$pV = nRT \qquad (65)$$

Ştiind că:

$$n = \frac{m}{M} \qquad (66)$$

m: masa de gaz;
M: masa moleculară a gazului.

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

rezultă:

$$pV = \frac{m}{M}RT \qquad (67)$$

În lucrarea de laborator va fi determinată constanta generală a gazelor perfecte, R. În acest scop, se va efectua reacția dintre magneziu și o soluție de HCl:

$$Mg + 2HCl = MgCl_2 + H_2\uparrow$$

Cunoscând numărul de moli de hidrogen care se degajă din reacție, se va calcula constanta generală a gazelor perfecte, folosind ecuația de stare a gazelor perfecte.

Materiale necesare:

- panglică de magneziu, HCl concentrat;
- eudiometru, pahar Berzelius, pâlnie de sticlă, termometru, barometru, riglă, stativ metalic, clemă și mufă.

Mod de lucru:

Reacția dintre magneziu și o soluție de HCl se realizează într-o instalație a cărei schemă este prezentată în figura 22.

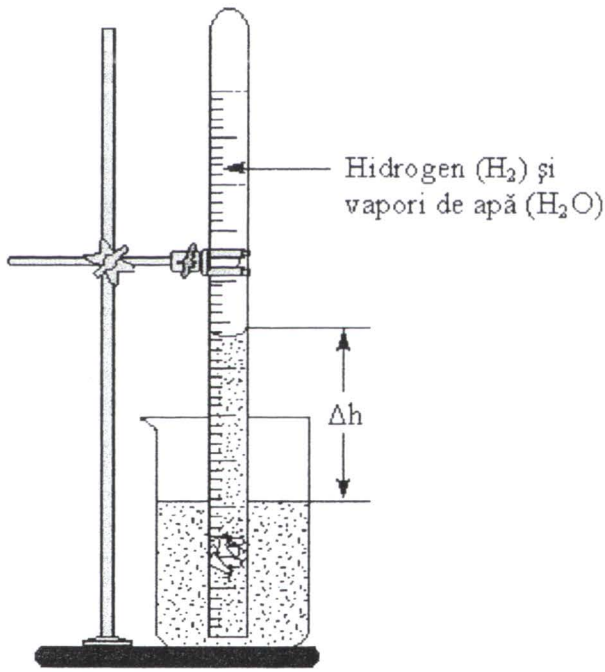


Figura 22. Instalația utilizată pentru efectuarea reacției dintre Mg și o soluție de HCl

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

Într-un eudiometru (un tub de sticlă cu pereţii groşi, cu diametrul de 1.5-2 cm şi lung de 15-20 cm) se introduc 8 mL HCl concentrat. Se cântăreşte la balanţa analitică o cantitate de Mg cuprinsă între 0.08 şi 0.1 g. Panglica de Mg se fixează cu ajutorul unei sârme de cupru în eudiometru, la ~5 cm de partea superioară a acestuia. Apoi se umple eudiometrul cu apă distilată şi se introduce prin răsturnare într-un pahar Berzelius care conţine apă distilată (~3/4 din volumul său). Se notează imediat nivelul lichidului în eudiometru.

Acidul clorhidric va reacţiona cu Mg, degajându-se hidrogen.

După încetarea reacţiei, se notează nivelul lichidului în eudiometru. De asemenea, se măsoară cu o riglă diferenţa dintre nivelele lichidului în eudiometru şi în pahar.

Se măsoară temperatura soluţiei din paharul Berzelius, care se presupune a fi egală cu temperatura hidrogenului şi se notează presiunea atmosferică indicată de barometru.

Se va repeta experienţa de două ori.

Date experimentale şi rezultate:

Datele experimentale şi rezultatele vor fi trecute într-un tabel, după modelul tabelului 28.

Conform stoechiometriei reacţiei dintre Mg şi HCl, numărul de moli de magneziu care reacţionează este egal cu numărul de moli de hidrogen degajat din reacţie: $n_{H_2} = n_{Mg} = n$. Numărul de moli de magneziu poate fi calculat folosind relaţia (68).

$$n_{Mg} = \frac{m_{Mg}}{A_{Mg}} = \frac{m_{Mg}}{24.3} \qquad (68)$$

Deoarece hidrogenul a fost cules deasupra apei, gazul din eudiometru, după efectuarea reacţiei dintre Mg şi HCl, este un amestec de hidrogen şi vapori de apă. Presiunea totală a gazului din eudiometru va diferi de presiunea atmosferică prin presiunea hidrostatică exercitată pe diferenţa dintre nivelele lichidului în eudiometru şi în pahar. În acest caz, presiunea hidrogenului se va calcula folosind formula:

$$p_{H_2} = p_{atm} - p_{H_2O} - \frac{\Delta h}{13.5} \qquad (69)$$

p_{atm}: presiunea atmosferică, indicată de barometru;

p_{H_2O}: presiunea de vapori a apei la temperatura t (°C), indicată în tabelul 24;

Δh: diferenţa dintre nivelul apei în eudiometru şi nivelul apei în paharul Berzelius.

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

Tabelul 28. Datele experimentale şi rezultatele obţinute în urma efectuării experimentului "Determinarea constantei generale a gazelor perfecte"

Nr. probei	1	2	3
Cantitatea de Mg, m_{Mg} (g)			
Nivelul iniţial al lichidului în eudiometru, V_1 (mL)			
Nivelul lichidului în eudiometru după reacţie, V_2 (mL)			
Volumul de H_2: $V = V_2 - V_1$ (mL)			
Volumul de H_2, V (L)			
Numărul de moli de Mg, n_{Mg}			
Numărul de moli de H_2: $n_{H_2} = n_{Mg} = n$			
Temperatura, t (°C)			
Temperatura absolută, T (K)			
Presiunea atmosferică, p_{atm} (mm Hg)			
Presiunea de vapori a apei la t °C, p_{H_2O} (mmHg)			
Diferenţa dintre nivelul apei în eudiometru şi nivelul apei în paharul Berzelius, Δh (mm)			
Presiunea hidrogenului, p_{H_2} (mm Hg)			
Presiunea hidrogenului, p_{H_2} (atm)			
R (L·atm/mol·K)			

Cunoscând numărul de moli de hidrogen la presiunea p_{H_2} (atm) şi temperatura absolută T (K), precum şi volumul acestuia (L) se va calcula constanta generală a gazelor perfecte R folosind formula:

$$R = \frac{pV}{nT} \qquad (70)$$

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

4. SOLUȚII

4. 1. CONCENTRAȚIA SOLUȚIILOR

Soluția este amestecul omogen a două sau mai multe substanțe. Orice soluție constă din una sau mai multe substanțe dizolvate și dintr-un dizolvant. Componenta care se află în cantitatea cea mai mare și care de obicei este un lichid se numește dizolvant sau solvent, iar cealaltă componentă se numește dizolvat sau solvat.

Cel mai important tip de soluții este reprezentat de soluțiile lichide. O astfel de soluție constă dintr-o substanță dizolvată (solidă, lichidă sau gazoasă) într-un dizolvant lichid. Solventul cel mai des întâlnit este apa și în acest caz soluțiile se numesc apoase.

Concentrația unei soluții este o mărime care exprimă cantitatea de substanță dizolvată în raport cu cantitatea de dizolvant.

Principalele moduri de exprimare a concentrației unei soluții sunt:

- *Concentrația procentuală* (în procente de masă) - c% - reprezintă cantitatea de substanță dizolvată în 100 g soluție.

$$c\% = \frac{m_d}{m_s} \cdot 100 \qquad (71)$$

m_d: masa substanței dizolvate (g);
m_s: masa soluției (g);
c: concentrația în % de masă a soluției.

Când se cunoaște densitatea (ρ) și volumul soluției (V_s), concentrația procentuală poate fi calculată aplicând relația (72).

$$c\% = \frac{m_d}{\rho \cdot V_s} \cdot 100 \qquad (72)$$

- *Concentrația molară* sau *molaritatea* - m sau c_M - reprezintă numărul de moli de substanță dizolvați într-un litru de soluție.

$$c_M = \frac{m_d}{M \cdot V_s} \qquad (73)$$

m_d: masa substanței dizolvate (g);
M: masa moleculară a substanței dizolvate;
V_s: volumul soluției (L).

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

- *Concentrația normală* sau *normalitatea* - n sau c_N - reprezintă numărul de echivalenți gram de substanță dizolvați într-un litru de soluție.

$$c_N = \frac{m_d}{E_g \cdot V_s} \qquad (74)$$

m_d: masa substanței dizolvate (g);
E_g: echivalentul gram al substanței dizolvate;
V_s: volumul soluției (L).

- *Concentrația molală* sau *molalitatea* reprezintă numărul de moli de substanță dizolvați în 1000 g de solvent.
- *Titrul* - T - reprezintă masa de substanță dizolvată în 1 mL de soluție.

$$T = \frac{m_d}{V_s} \qquad (75)$$

m_d: masa substanței dizolvate (g);
V_s: volumul soluției (mL).

În laborator, pentru determinări cantitative se utilizează soluții de concentrație exactă (soluții etalon). Soluțiile etalon se prepară din substanțe etalon, care au o puritate mare și o stabilitate ridicată în aer. Factorul de corecție sau factorul volumetric F este o constantă caracteristică fiecărei soluții, cu ajutorul căruia se corijează concentrația teoretică a soluției c_t (aproximativ egală cu cea dorită) și se obține astfel concentrația ei reală c_r:

$$c_r = F \cdot c_t \qquad (76)$$

$$F = \frac{c_r}{c_t} \qquad (77)$$

În cazul soluțiilor etalon $c_r = c_t$ și F = 1.

Întrucât concentrația este invers proporțională cu volumul, relația (77) se poate scrie și în forma:

$$F = \frac{V_t}{V_r} \qquad (78)$$

Soluțiile pot fi preparate folosind una dintre următoarele metode:
- dizolvarea unei substanțe solide într-un anumit solvent;
- amestecarea unor soluții de concentrații diferite.

În lucrarea de laborator vor fi preparate soluții de acid oxalic 0.1 N, NaOH ~0.1 N și HCl ~0.1 N și se va determina factorul de corecție al soluțiilor de NaOH ~0.1 N și HCl ~0.1 N.

(a) Prepararea unei soluții de acid oxalic 0.1 N

Acidul oxalic se prezintă sub formă de cristale incolore, solubile în apă. Este o substanță etalon, din care pot fi preparate soluții de concentrație exactă.

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

Se va prepara un volum de 500 mL soluție de acid oxalic 0.1 N.

Materiale necesare:

- acid oxalic;
- sticlă de ceas, balon cotat de 500 mL, cilindru gradat, baghetă de sticlă, pâlnie, stativ cu inel metalic, pisetă cu apă distilată.

Mod de lucru:

Se calculează cantitatea de acid oxalic ($H_2C_2O_4 \cdot 2H_2O$) necesară pentru a obține 500 mL soluție de acid oxalic 0.1 N folosind relația (74):

$$m_d = E_g \cdot c_N \cdot V_s = 63 \cdot 0.1 \cdot 500 \cdot 10^{-3} = 3.15\,g$$

Se cântăresc la balanța analitică, pe o sticlă de ceas, 3.15 g $H_2C_2O_4 \cdot 2H_2O$. Se măsoară cu cilindrul gradat 500 mL de apă care se pun într-o pisetă. Cu ajutorul acesteia se trece cantitativ acidul oxalic de pe sticla de ceas într-un balon cotat de 500 mL. În acest scop, se fixează o pâlnie într-un stativ, astfel încât tija ei să pătrundă ~1 cm în interiorul gâtului balonului cotat și să vină în contact cu peretele acestuia. Se aduce sticla de ceas deasupra pâlniei, se înclină ușor și cu ajutorul apei din pisetă se antrenează substanța solidă în balon. Apoi se spală cu apă distilată, pe rând, sticla de ceas, bagheta de sticlă, pâlnia și gâtul balonului cotat. Se aduce balonul cotat la semn cu apă distilată, se închide cu dopul rodat și se omogenizează soluția prin răsturnarea balonului de câteva ori, dopul fiind fixat cu ajutorul degetului mare.

(b) Prepararea unei soluții de NaOH ~0.1 N și determinarea factorului de corecție

Hidroxidul de sodiu nu este o substanță etalon, deoarece este higroscopic și se carbonatează în aer.

Se va prepara un volum de 500 mL soluție de NaOH ~0.1 N.

Materiale necesare:

- NaOH solid, soluție de fenolftaleină;
- sticlă de ceas, balon cotat de 500 mL, cilindru gradat, baghetă de sticlă, pâlnie, stativ cu inel metalic, pisetă cu apă distilată.

Mod de lucru:

Se calculează cantitatea de NaOH necesară pentru a obține 500 mL soluție de NaOH 0.1 N folosind relația (74):

$$m_d = E_g \cdot c_N \cdot V_s = 40 \cdot 0.1 \cdot 500 \cdot 10^{-3} = 2\,g$$

Se cântăresc la balanța analitică, pe o sticlă de ceas, 2-2.2 g NaOH. Se măsoară cu cilindrul gradat 500 mL de apă care se pun într-o pisetă. Cu ajutorul

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

acesteia se trece cantitativ NaOH de pe sticla de ceas într-un balon cotat de 500 mL. În acest scop, se fixează o pâlnie într-un stativ, astfel încât tija ei să pătrundă ~1 cm în interiorul gâtului balonului cotat şi să vină în contact cu peretele acestuia. Se aduce sticla de ceas deasupra pâlniei, se înclină uşor şi cu ajutorul apei din pisetă se antrenează substanţa solidă în balon. Apoi se spală cu apă distilată, pe rând, sticla de ceas, bagheta de sticlă, pâlnia şi gâtul balonului cotat. Se aduce balonul cotat la semn cu apă distilată, se închide cu dopul rodat şi se omogenizează soluţia prin răsturnarea balonului de câteva ori, dopul fiind fixat cu ajutorul degetului mare.

Determinarea factorului soluţiei de NaOH ~0.1 N se face prin titrarea unui volum de 20 mL soluţie de NaOH ~0.1 N cu soluţie de acid oxalic 0.1N, în prezenţa fenolftaleinei.

(c) Prepararea unei soluţii de HCl ~0.1 N şi determinarea factorului de corecţie

Acidul clorhidric este o substanţă gazoasă. El este disponibil în laborator sub formă de soluţie apoasă cu concentraţia maximă de 37%, cunoscută sub numele de acid clorhidric concentrat. Aceasta este o soluţie saturată din care se degajă HCl gazos în timpul manipulării ei. Prin urmare, soluţia de HCl concentrat nu este o soluţie etalon.

Pentru a obţine o soluţie de HCl cu concentraţie cunoscută se prepară o soluţie de concentraţie aproximativ egală cu cea dorită, căreia i se determină factorul de corecţie.

Se va prepara un volum de 500 mL soluţie de HCl ~0.1 N.

Materiale necesare:

- HCl concentrat, soluţie de fenolftaleină;
- pipetă, balon cotat de 500 mL, pâlnie, pisetă cu apă distilată.

Mod de lucru:

Se calculează volumul de soluţie de HCl 37% cu densitatea 1.19 g/mL necesar pentru a obţine 500 mL soluţie de HCl 0.1 N, folosind relaţiile (72) şi (74):

$$m_d = E_g \cdot c_N \cdot V_s = 36.5 \cdot 0.1 \cdot 500 \cdot 10^{-3} = 1.825\,g$$

$$V_s = \frac{m_d}{\rho_s \cdot c\%} \cdot 100 = 4.14\,mL$$

Pentru a prepara 500 mL soluţie HCl 0.1 N este necesar un volum de 4.14 mL soluţie HCl 37% cu densitatea 1.19 g/mL.

Într-un balon cotat de 500 mL se toarnă ~200 mL apă distilată. Cu o pipetă de 5 mL se măsoară un volum de 4-4.5 mL de HCl 37%, care se introduce în balonul cotat prin intermediul unei pâlnii. Se antrenează toată soluţia de HCl în

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

balonul cotat prin spălarea pereţilor pâlniei cu apă din pisetă. Apoi se aduce balonul cotat la semn cu apă distilată, se închide cu dopul rodat şi se omogenizează soluţia prin răsturnarea balonului de câteva ori, ţinând dopul balonului fixat cu ajutorul degetului mare.

Determinarea factorului soluţiei de HCl ~0.1 N se face prin titrarea unui volum de 20 mL soluţie de HCl ~0.1 N cu soluţie de NaOH ~0.1 N cu factor cunoscut, în prezenţa fenolftaleinei.

Date experimentale şi rezultate:

Datele experimentale şi rezultatele vor fi trecute într-un tabel, după modelul tabelului 29.

Tabelul 29. Datele experimentale şi rezultatele obţinute în urma efectuării experimentului "Prepararea unor soluţii de NaOH ~0.1 N şi HCl ~0.1 N şi stabilirea factorului de corecţie"

Volumul de soluţie de acid oxalic 0.1 N (mL)	20
Volumul de soluţie de NaOH ~0.1 N (mL)	
Factorul de corecţie al soluţiei de NaOH ~0.1 N, F	
Volumul de soluţie de HCl ~0.1 N (mL)	20
Volumul de soluţie de NaOH ~0.1 N cu factorul de corecţie F (mL)	
Factorul de corecţie al soluţiei de HCl ~0.1 N, F	

4. 2. Solubilitatea Substanţelor Chimice

Proprietatea unei substanţe de a se dizolva într-un solvent se numeşte solubilitate.

Solubilitatea unei substanţe într-un anumit solvent se exprimă prin cantitatea maximă de substanţă dizolvată în 100 g solvent, la o anumită temperatură. Sunt considerate uşor solubile substanţele care la o anumită temperatură au solubilitatea mai mare de 10 g în 100 g solvent şi insolubile cele cu solubilitatea mai mică de 0.01 g în 100 g solvent; substanţele cu solubilităţi cuprinse între 0.01 g şi 1 g în 100 g solvent sunt greu solubile.

Factorii principali care influenţează solubilitatea substanţelor sunt: natura solventului, natura solvatului şi temperatura. Substanţele ionice şi cele cu molecule polare sunt solubile în solvenţi cu molecule polare (solvenţi polari), substanţele cu molecule nepolare se dizolvă în solvenţi nepolari, iar substanţele constituite din reţele atomice covalente nu se dizolvă în nici un solvent.

În general, solubilitatea substanţelor solide creşte cu creşterea temperaturii. Există şi substanţe la care solubilitatea scade cu creşterea

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

temperaturii (de exemplu Na_2SO_4) şi altele a căror solubilitate este invariantă cu temperatura (cum este cazul NaCl) (tabelul 30).

Tabelul 30. Solubilitatea unor compuşi anorganici (g substanţă dizolvată în 100 g H_2O)

Substanţa	Temperatura (°C)					
	0	10	20	30	40	50
KI	127.5	136	144	152	160	168
KCl	27.6	31.0	34.0	37.0	40.0	42.6
NaCl	35.7	35.8	36.0	36.3	36.6	37.0
$NaHCO_3$	6.9	8.15	9.6	11.1	12.7	14.45
$K_2Cr_2O_7$	5	8.5	13.1	18.2	29.2	37

Variaţia solubilităţii unei substanţe cu temperatura se reprezintă grafic sub forma unei diagrame numită "curbă de solubilitate". În figura 23 este redată variaţia solubilităţii unor săruri cu temperatura.

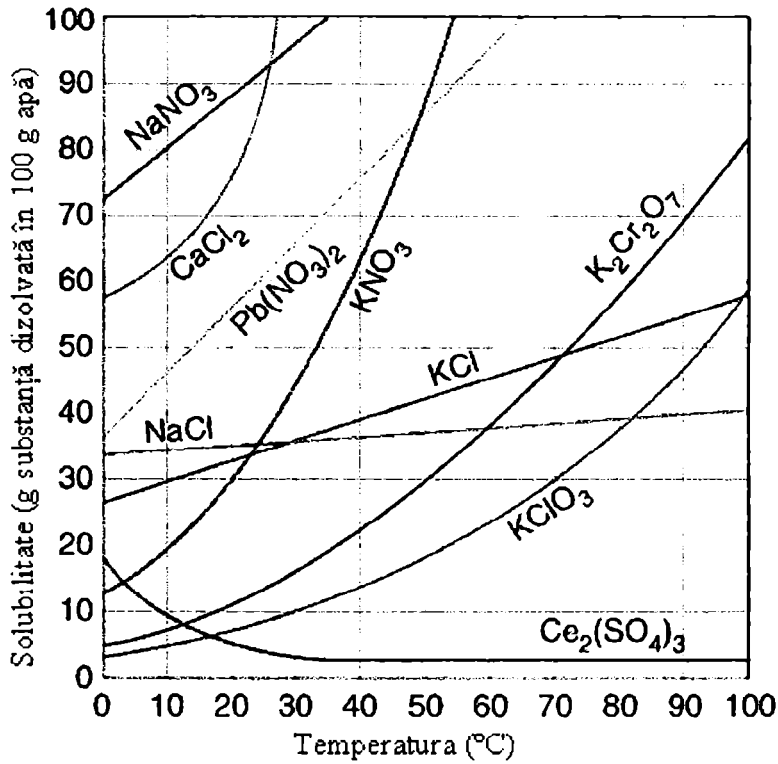


Figura 23. Curbele de solubilitate ale unor săruri

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

Importanța curbelor de solubilitate constă în aceea că ele servesc la determinarea solubilității unei substanțe la o anumită temperatură.

După forma curbei de solubilitate se poate recunoaşte dacă la răcirea unei soluții are loc depunerea de substanță solidă. De exemplu, în cazul $K_2Cr_2O_7$ curba de solubilitate fiind ascendentă, înseamnă că la răcirea unei soluții de $K_2Cr_2O_7$ se separă o cantitate mare de substanță solidă.

În lucrarea de laborator vor fi făcute determinări în vederea trasării curbei de solubilitate a $K_2Cr_2O_7$.

O soluție saturată este soluția care conține cantitatea maximă de substanță dizolvată într-un dizolvant, la o anumită temperatură. Punctul de saturare a unei soluții se determină în două moduri:

- prin citirea temperaturii la care se dizolvă întreaga cantitate de substanță;
- prin citirea temperaturii la care apar primele cristale într-o soluție.

Ambele temperaturi reflectă saturarea unei soluții, prima prin încălzirea soluției în prezența unui exces de solvat, iar a doua prin răcirea soluției saturate.

Materiale necesare:

- $K_2Cr_2O_7$;
- vas cu pereți dubli, termometru, biuretă, stativ şi cleme, plită electrică sau bec de gaz.

Mod de lucru:

Determinarea solubilității $K_2Cr_2O_7$ se realizează într-o instalație a cărei schemă este prezentată în figura 24.

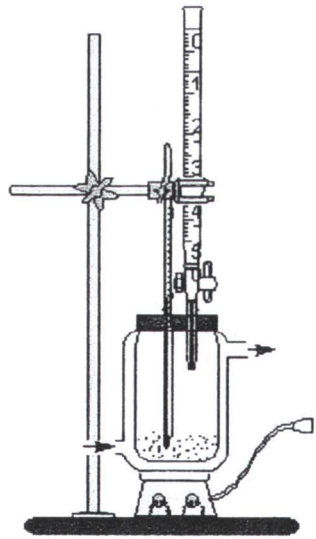


Figura 24. Instalația utilizată pentru determinarea variației solubilității $K_2Cr_2O_7$ cu temperatura

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

Pe o bucată de hârtie lucioasă se cântăreşte la balanţa analitică o cantitate de ~2 g $K_2Cr_2O_7$. Se introduce $K_2Cr_2O_7$ într-un vas cu pereţi dubli. Apoi se fixează un termometru şi o biuretă prin intermediul unui dop perforat. Poziţia termometrului în vas se fixează astfel încât rezervorul cu mercur al termometrului să fie imersat în soluţie.

În biuretă se introduce apă, până la o anumită diviziune. Se aşează vasul cu pereţi dubli pe plită şi se racordează un furtun de cauciuc la robinetul de apă rece; celălalt furtun se lasă liber în chiuvetă. Se introduce în vasul cu pereţi dubli un volum de 3.5 mL de apă, măsurat cu biureta. Apoi se branşează plita la reţeaua electrică şi se începe încălzirea.

Se agită conţinutul vasului cu pereţi dubli şi se observă continuu procesul de dizolvare a $K_2Cr_2O_7$. Se citeşte temperatura în momentul dispariţiei ultimelor cristale. Apoi se opreşte încălzirea, iar după câteva minute se începe răcirea, deschizând robinetul astfel încât apa să curgă încet. Se citeşte temperatura în momentul apariţiei primelor cristale.

În continuare se opreşte răcirea şi se adaugă din biuretă 0.5 mL de apă distilată; astfel are loc modificarea concentraţiei soluţiei. Se reia experienţa pentru determinarea temperaturii de dizolvare şi respectiv a temperaturii de cristalizare.

Se repetă de cel puţin 3 ori adaosul de apă distilată din biuretă (câte 0.5 mL) şi operaţiile de determinare a temperaturilor de dizolvare şi cristalizare.

Date experimentale şi rezultate:

Datele experimentale şi rezultatele vor fi trecute într-un tabel, după modelul tabelului 31.

Tabelul 31. Datele experimentale şi rezultatele obţinute în urma efectuării experimentului "Determinarea variaţiei solubilităţii $K_2Cr_2O_7$ cu temperatura"

Substanţa	Masa substanţei (g)	Volumul de apă adăugat (mL)	Solubilitatea (g $K_2Cr_2O_7$ în 100 g apă)	Temperaturile determinate (°C)	
				$t_{dizolvare}$	$t_{cristalizare}$
$K_2Cr_2O_7$					

Solubilitatea $K_2Cr_2O_7$ corespunzătoare fiecărei temperaturi se calculează cu ajutorul relaţiei (79).

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

$$S_{t(°C)} = \frac{m_{K_2Cr_2O_7} \cdot 100}{m_{H_2O}} \quad (79)$$

Cu datele obținute se trasează curba de solubilitate a $K_2Cr_2O_7$, separat pentru temperaturile de dizolvare și respectiv cristalizare (figura 25).

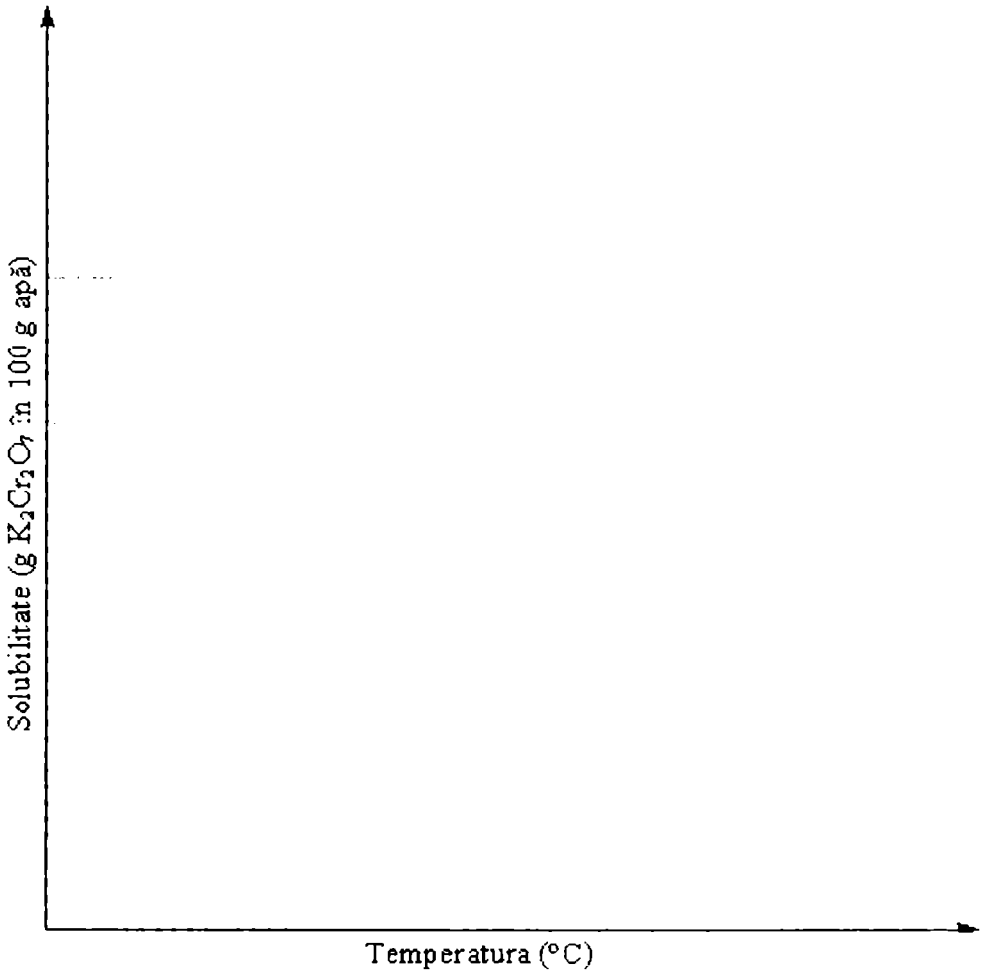


Figura 25. Variația solubilității $K_2Cr_2O_7$ cu temperatura

4. 3. EFECTE ALE INTERACȚIUNII SOLVENT-SOLVAT

Dizolvarea reprezintă procesul de dispersie a particulelor solvatului printre particulele solventului. Când o substanță solidă, solubilă este introdusă în apă, particulele ei constitutive (molecule, ioni) se desprind de pe suprafața solidului și difuzează printre moleculele apei. Procesul de dizolvare este influențat de

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

interacţiunile existente în solvat şi de interacţiunile solvent-solvat. Pentru ca dizolvarea să se producă, trebuie ca interacţiunile solvent-solvat să compenseze interacţiunile din solvat.

Cristalele cu reţele ionice conţin ionii reţinuţi prin forţe electrostatice. Pentru a fi smulşi din reţea, ionii trebuie să formeze cu solventul interacţiuni puternice. Asemenea forţe pot fi create de apă, substanţă puternic polară; între moleculele ei şi ionii de pe suprafaţa cristalului se creează interacţiuni ion-dipol, care permit desprinderea ionilor de pe suprafaţa cristalului. Moleculele apei rămân grupate în jurul ionilor dizolvaţi (figura 26). Fenomenul se numeşte hidratare; în urma existenţei lui rezultă hidraţi.

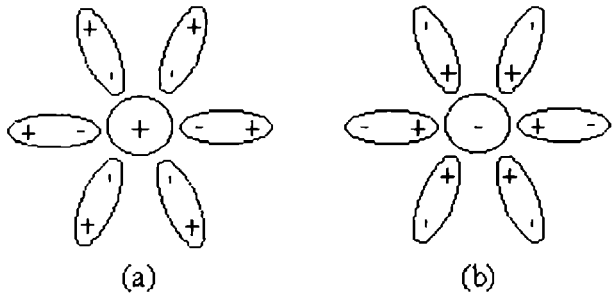


Figura 26. Interacţiune ion-dipol (a) cation; (b) anion.

Hidratarea este un caz particular de solvatare, care reprezintă formarea unor legături slabe între moleculele solventului şi particulele constitutive ale solvatului; în urma solvatării rezultă solvaţi.

Hidraţii sunt combinaţii destul de instabile; în multe cazuri se descompun chiar la evaporarea soluţiilor. Uneori, apa de hidratare este aşa de strâns legată de moleculele sau ionii solvatului, încât separatea acestora din soluţie se realizează sub formă de cristalohidraţi. Apa conţinută în ei se numeşte apă de cristalizare.

Hidraţii bogaţi în apă de cristalizare pot pierde o parte din aceasta. De exemplu, carbonatul de sodiu cristalizat, $Na_2CO_3 \cdot 10H_2O$, numai expus la aer uscat pierde din apa de cristalizare şi capătă aspectul unei pulberi. Asemenea substanţe se numesc eflorescente.

Există substanţe anhidre care, lăsate în aer umed, absorb vaporii de apă din atmosferă şi trec în hidraţi. De exemplu, $MgCl_2$ formează hidraţi cu 2, 4 sau 6 molecule de apă. Asemenea substanţe se numesc higroscopice.

Când substanţa higroscopică absoarbe apă astfel încât în timp formează o soluţie, ea se numeşte delicvescentă. O substanţă foarte delicvescentă este clorura de calciu, $CaCl_2 \cdot 6H_2O$.

În lucrarea de laborator se va determina numărul de molecule de apă de cristalizare a sulfatului de cupru hidratat, $CuSO_4 \cdot nH_2O$. În acest scop, dintr-o

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

probă de sulfat de cupru hidratat exact cântărită, se îndepărtează la încălzire apa de cristalizare, obținându-se sarea anhidră.

Materiale necesare:

- $CuSO_4 \cdot nH_2O$;
- creuzet cu capac, baie de nisip, exicator, cleşte metalic, bec de gaz.

Mod de lucru:

Se cântăreşte un creuzet la balanţa analitică şi se notează masa acestuia cu m_1. Se introduce în creuzet o cantitate de ~3 g de $CuSO_4 \cdot nH_2O$; se cântăreşte şi se notează masa cu m_2. Se aşează creuzetul care conţine $CuSO_4 \cdot nH_2O$ pe o baie de nisip. Se acoperă parţial creuzetul cu un capac şi se încălzeşte până la o temperatură de maximum 225 °C. Peste această temperatură se produce reacţia de formare a sării bazice (de culoare cenuşie):

$$2CuSO_4 \cdot nH_2O \rightleftharpoons Cu_2(OH)_2SO_4 + SO_3 + (n - 1)H_2O$$

Pe măsură ce se îndepărtează apa, pulberea albastră devine din ce în ce mai slab colorată. Încălzirea trebuie oprită atunci când în creuzet rămâne o sare albă. În continuare se introduce creuzetul fierbinte în exicator. Capacul exicatorului se lasă 1-2 minute puţin deplasat, pentru a lăsa aerul cald din exicator să iasă afară, iar apoi se închide exicatorul etanş şi se lasă creuzetul să se răcească timp de 30 de minute. Apoi se cântăreşte şi se notează masa cu m_3. Operaţiile de încălzire, răcire şi cântărire se repetă până când masa creuzetului este constantă.

Date experimentale şi rezultate:

Datele experimentale şi rezultatele vor fi trecute într-un tabel, după modelul tabelului 32.

Tabelul 32. Datele experimentale şi rezultatele obţinute în urma efectuării experimentului "Determinarea numărului de molecule de apă de cristalizare a sulfatului de cupru hidratat, $CuSO_4 \cdot nH_2O$"

Masa creuzetului gol, m_1 (g)	
Masa creuzetului cu $CuSO_4 \cdot nH_2O$, m_2 (g)	
Masa de $CuSO_4 \cdot nH_2O$: $m_{CuSO_4 \cdot nH_2O} = m_2 - m_1$ (g)	
Masa creuzetului cu $CuSO_4$, m_3 (g)	
Masa de $CuSO_4$: $m_{CuSO_4} = m_3 - m_1$ (g)	
Masa de apă: $m_{H_2O} = m_{CuSO_4 \cdot nH_2O} - m_{CuSO_4}$	
Numărul de molecule de apă de cristalizare, n_{H_2O}	

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

Prin diferența dintre masa sulfatului de cupru hidratat și masa sulfatului de cupru anhidru se calculează masa apei eliminate. Apoi se calculează numărul de molecule de apă de cristalizare aplicând formulele (80) - (83).

$$n_{H_2O} = \frac{\text{nr. moli de } H_2O}{\text{nr. moli de } CuSO_4} \tag{80}$$

Știind că:

$$\text{nr. moli de } H_2O = \frac{m_{H_2O}}{M_{H_2O}} = \frac{m_{H_2O}}{18} \tag{81}$$

$$\text{nr. moli de } CuSO_4 = \frac{m_{CuSO_4}}{M_{CuSO_4}} = \frac{m_{CuSO_4}}{160} \tag{82}$$

rezultă:

$$n_{H_2O} = \frac{80 \cdot m_{H_2O}}{9 \cdot m_{CuSO_4}} \tag{83}$$

4. 4. ELECTROLIȚI

Electroliții sunt substanțe formate din molecule polare, care în prezența solvenților polari ionizează.

Disocierea unei substanțe prin dizolvare într-un solvent se exprimă cantitativ prin gradul de disociere α, care reprezintă fracțiunea de molecule disociate în ioni raportată la numărul total de molecule din soluție:

$$\alpha = \frac{\text{numărul de molecule disociate}}{\text{numărul total de molecule}} \tag{84}$$

Valorile lui α variază între 0 și 1.

Deoarece gradul de disociere depinde la unii electroliți de reacția de ionizare între electrolit și apă, se obișnuiește în cazul electroliților slabi să fie numit și grad de ionizare.

Gradul de disociere depinde de natura electrolitului, natura solventului și concentrația soluției. După valorile gradului de disociere în soluție, electroliții au fost clasificați în:

- electroliți tari, care disociază practic complet (valoarea lui α apropiată de 1);
- electroliți slabi, care disociază numai într-o măsură redusă (valoarea lui α apropiată de zero).

Sunt electroliți tari: sărurile ionice (NaCl, KBr, NH_4Cl, etc.), hidroxizii metalici solubili în apă (NaOH, KOH, etc.), unii acizi în soluție apoasă (HCl, HBr, H_2SO_4 etc.).

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

Sunt electroliți slabi: unii acizi anorganici (H_2S, H_2CO_3 etc.), acizii organici (CH_3-COOH, C_6H_5-COOH), NH_3 și derivații săi: metilamina CH_3-NH_2, hidrazina H_2N-NH_2.

Disocierea electrolitică a electroliților slabi este o reacție de echilibru între moleculele nedisociate și ionii din soluție:

$$AC \rightleftharpoons A^- + C^+$$

unde A^- și C^+ reprezintă ionii liberi rezultați prin disocierea electrolitică a unui electrolit slab de tip AC.

Acest echilibru se supune legii acțiunii maselor, iar constanta de echilibru este:

$$K = \frac{[A^-]\cdot[C^+]}{[AC]} \qquad (85)$$

În acest caz, constanta de echlibru K se numește constantă de ionizare sau constantă de disociere. Cu cât un electrolit este mai puternic ionizat, deci concentrația ionilor lui liberi este mai mare, cu atât constanta de ionizare este mai mare. Prin urmare, constanta de ionizare este funcție de gradul de ionizare.

Relația între constanta de ionizare și gradul de ionizare a electroliților slabi a fost stabilită de W. Ostwald. Notând cu c concentrația unei soluții (în $mol\cdot L^{-1}$) care are gradul de ionizare α, se obțin concentrațiile la echilibru $[A^-] = [C^+] = \alpha c$, $[AC] = c(1-\alpha)$. Astfel, constanta de ionizare este:

$$K = \frac{\alpha^2 c}{1-\alpha} \qquad (86)$$

Această expresie, numită legea diluției a lui Ostwald, arată dependența gradului de ionizare de concentrația totală a soluției. Ea permite calcularea constantei de ionizare a diferiților electroliți slabi, când li se cunoaște gradul de ionizare.

Electroliții sunt substanțe bune conducătoare de electricitate. Transportul electricității se produce prin intermediul ionilor.

Gradul de disociere poate fi calculat din măsurători de conductibilitate electrică a soluțiilor de electroliți.

Conductibilitatea electrică reprezintă proprietatea unor corpuri de a fi străbătute de curent electric sub acțiunea unei tensiuni electrice continue aplicată din exterior. Proprietatea inversă conductibilității este rezistența.

Și soluțiile de electroliți manifestă rezistență la trecerea curentului electric. Rezistența specifică sau rezistivitatea ρ reprezintă rezistența pe care o opune trecerii curentului electric o soluție cuprinsă între doi electrozi, așezați la distanța de 1 cm, având fiecare suprafața de 1 cm^2. Rezistența unei soluții care se află într-o celulă cu dimensiuni diferite de cele standard se obține prin multiplicarea rezistenței specifice ρ cu un factor k care depinde de geometria celulei:

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

$$R = k \cdot \rho \quad (87)$$

Factorul k poartă numele de constantă a celulei:

$$k = \frac{l}{S} \quad (88)$$

l: distanța dintre electrozi;

S: suprafața electrozilor.

Rezultă:

$$R = \rho \cdot \frac{l}{S} \quad (89)$$

Rezistența R se exprimă în ohm (Ω), iar rezistența specifică ρ în Ω·cm.

Inversul rezistenței, 1/R, se numește conductanță și se măsoară în Ω^{-1} sau S - siemens.

$$\frac{1}{R} = \frac{1}{\rho} \cdot \frac{S}{l} \quad (90)$$

Inversul rezistenței specifice, γ, se numește conductibilitate specifică sau conductivitate. Ea se exprimă în $\Omega^{-1} \cdot cm^{-1}$.

$$\gamma = \frac{1}{\rho} \quad (91)$$

Experimental, constanta celulei se determină prin măsurarea conductanței unei soluții de electrolit de concentrație cunoscută, a cărui conductibilitate specifică γ la temperatura de lucru este cunoscută.

Înlocuind k și γ din relațiile (88) și (91) în relația (90) rezultă:

$$\frac{1}{R} = \frac{\gamma}{k} \quad (92)$$

$$k = \frac{\gamma}{\frac{1}{R}} \quad (93)$$

$$\gamma = k \cdot \frac{1}{R} \quad (94)$$

De obicei, constanta celulei k este obținută pe baza relației (93), cunoscând conductanța 1/R a unei soluții de KCl 0.1 N, a cărei conductibilitate specifică γ la 25 °C este 0.01288 $\Omega^{-1}cm^{-1}$.

Cunoscând constanta celulei k, măsurarea experimentală a conductanței 1/R permite calcularea conductibilității specifice a oricărei soluții.

Conductibilitatea specifică crește o dată cu creșterea temperaturii și variază cu concentrația soluției și natura dizolvantului (tabelul 33).

În cazul determinării conductibilității specifice a unui electrolit în soluții de diferite concentrații, se preferă compararea conductibilităților în condiții

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

standard. Astfel, conductibilitatea echivalentă Λ_e reprezintă conductibilitatea a 1 mL soluție care conține un echivalent gram de substanță dizolvată:

$$\Lambda_e = \frac{1000 \cdot \gamma}{c_N} \qquad (95)$$

c_N: concentrația normală a soluției.

Tabelul 33. Variația conductibilității specifice γ ($\Omega^{-1}cm^{-1}$) a soluției de KCl cu concentrația și temperatura

t (°C)	C_N a soluției de KCl		
	1	0.1	0.01
15	0.09252	0.01048	0.001147
18	0.09822	0.01119	0.001225
20	0.10207	0.01167	0.001278
25	0.11180	0.01288	0.001413

Conductibilitatea echivalentă Λ_e are dimensiunea $\Omega^{-1} \cdot cm^2 \cdot E_g^{-1}$.

La electroliții tari, conductibilitatea echivalentă este mare, chiar în soluții concentrate și crește numai în mică măsură la scăderea concentrației.

În cazul electroliților slabi, conductibilitatea echivalentă este mică atunci când soluțiile sunt concentrate. Conductibilitatea echivalentă a electroliților slabi crește mult cu scăderea concentrației (creșterea diluției) și atinge la diluție infinită valoarea limită Λ_∞. Raportul dintre Λ_e și Λ_∞ reprezintă gradul de disociere (ionizare) α:

$$\alpha = \frac{\Lambda_e}{\Lambda_\infty} \qquad (96)$$

Lucrarea de laborator are drept scop calcularea gradului de disociere a unor soluții de CH_3COOH și HCl, măsurând experimental conductanțele (1/R) ale acestora.

Materiale necesare:

- HCl concentrat, CH_3COOH glacial, KCl, etanol;
- baloane cotate de 100 mL, pipete, pâlnie, baghetă de sticlă, stativ cu inel metalic, pahare Berzelius, hârtie de filtru, conductometru OK 102/1.

Mod de lucru:

Inițial, se prepară în baloane cotate de 100 mL, soluții de CH_3COOH 0.1 N, 0.01 N și 0.001 N utilizând CH_3COOH glacial (c = 98%, ρ = 1.055 g/mL), precum și soluții de HCl 0.1 N, 0.01 N și 0.001 N utilizând HCl concentrat

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

(c = 37%, ρ = 1.19 g/mL). De asemenea, se prepară 100 mL soluție de KCl 0.1 N utilizând KCl solid.

În continuare, se măsoară conductanțele acestor soluții cu ajutorul unui conductometru tip OK 102/1 (figura 27).

Se introduce ştecker aparatului în priza de 220 V. Se deschide butonul S_1. În acest moment se aprinde becul L_1.

Se aşteaptă 10-15 minute pentru încălzirea aparatului.

După perioada de încălzire a aparatului, se roteşte butonul S_5 în poziția 150 mS. Cu ajutorul potențiometrului P_1 se aduce acul indicator al aparatului peste semnul roşu al scalei, aflat în partea dreaptă a acesteia. Acul indicator deviază numai la apăsarea pe butonul S_3. Se repetă această operație de calibrare, rotind butonul S_5 în poziția 500 μS. Prin apăsarea butonului S_3 se urmăreşte poziția acului indicator. Dacă acesta nu se suprapune peste semnul roşu din dreapta scalei, se aduce acul indicator în poziția corespunzătoare cu ajutorul potențiometrului aflat în partea din spate a aparatului (această operație se execută numai de către cadrul didactic).

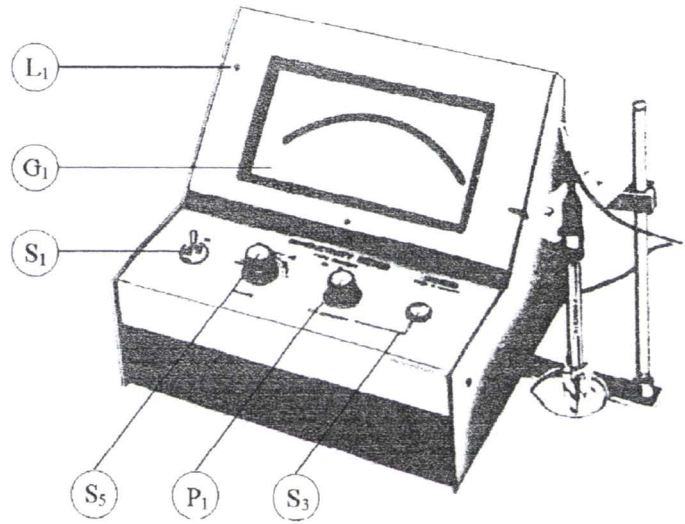


Figura 27. Conductometrul tip OK 102/1

Apoi se face etalonarea aparatului în scopul determinării constantei celulei. Pentru aceasta, se va utiliza soluție de KCl 0.1 N. Electrodul spălat cu apă distilată şi alcool, apoi perfect uscat prin suflarea unui curent de aer, se introduce în vasul ce conține soluție de KCl 0.1 N. Se fixează butonul S_5 în poziția 500 μS şi apoi se roteşte către valori din ce în ce mai mari până când se obține pe scala aparatului o valoare convenabil de citit. Se controlează din nou calibrarea aparatului, apăsând pe butonul S_3. Dacă acul indicator nu se suprapune perfect

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

peste semnul roşu, va fi adus în această poziţie cu ajutorul potenţiometrului P_1. Numai după calibrarea aparatului se va citi valoarea exactă a conductanţei. Pentru citirea conductanţei există două scale: una gradată de la 0 la 5 diviziuni şi alta de la 0 la 15 diviziuni.

În continuare, se determină conductanţele soluţiilor de CH_3COOH 0.1 N, 0.01 N şi 0.001 N şi ale soluţiilor de HCl 0.1 N, 0.01 N şi 0.001 N, în mod asemănător celui descris pentru soluţia de KCl 0.1 N.

Date experimentale şi rezultate:

Datele experimentale şi rezultatele vor fi trecute într-un tabel, după modelul tabelului 34.

Cunoscând valoarea corespunzătoare conductanţei 1/R a soluţiei de KCl, se va calcula constanta celulei, folosind relaţia (93).

Tabelul 34. Datele experimentale şi rezultatele obţinute în urma efectuării experimentului "Determinarea gradului de disociere a unor soluţii de CH_3COOH şi HCl"

Soluţie	Concentraţia soluţiei	$\frac{1}{R}(\Omega^{-1}$ sau S)	$\gamma\ (\Omega^{-1}cm^{-1})$	$\Lambda_e\ (\Omega^{-1}\cdot cm^2\cdot Eg^{-1})$	α
HCl	0.1 N				
	0.01 N				
	0.001 N				
CH_3COOH	0.1 N				
	0.01 N				
	0.001 N				

Cunoscând constanta celulei şi valorile conductanţei pentru soluţiile de CH_3COOH şi HCl, se calculează valorile conductibilităţii specifice, ale conductibilităţii echivalente şi în final, ale gradului de disociere α, folosind formulele (94) - (96).

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

5. REACȚII CHIMICE ÎN CHIMIA ANORGANICĂ

5. 1. Tipuri de Reacții Chimice în Chimia Anorganică

Reacțiile chimice sunt procese în care are loc transformarea unor substanțe chimice în alte substanțe, diferite față de cele inițiale. Substațele care reacționează se numesc reactanți, iar substanțele rezultate din reacție se numesc produși de reacție.

Deși numărul reacțiilor chimice este foarte mare, în chimia anorganică se deosebesc patru tipuri de reacții: de combinare, de descompunere, de substituție (înlocuire) și de dublu schimb.

(1) Reacții de combinare

Reacția de combinare este reacția prin care, pornind de la doi sau mai mulți reactanți, se ajunge la un singur produs de reacție. În general, acest proces poate fi reprezentat astfel:

$$A + B \rightarrow AB$$

Exemple:

- Combinarea unui metal cu un nemetal pentru a forma o sare:

$$Fe + S = FeS$$

- Combinarea a doi compuși pentru a forma un alt compus:

$$CaO + CO_2 = CaCO_3$$

(2) Reacții de descompunere

Reacția prin care dintr-o singură substanță rezultă două sau mai multe substanțe se numește reacție de descompunere. Descompunerea este procesul opus combinării: $AB \rightarrow A + B$. De exemplu, multe substanțe se descompun la încălzire:

$$2HgO = 2Hg + O_2$$

(3) Reacții de substituție

Reacția în care un element dintr-o substanță compusă AB este înocuit cu un element C al unei substanțe simple se numește reacție de substituție (înlocuire):

$$AB + C \rightarrow CB + A$$

În această categorie de reacții sunt incluse reacțiile unui metal activ cu un compus al altui metal care este mai puțin activ sau cu un acid, din care dislocuiește hidrogenul:

$$ZnSO_4 + Ba = BaSO_4 + Zn$$

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

$HgCl_2 + Zn = ZnCl_2 + Hg$

$CuSO_4 + Fe = FeSO_4 + Cu$

$2HCl + Zn = ZnCl_2 + H_2$

Totuşi, s-a observat că Zn nu reacţionează cu $BaSO_4$, deoarece Zn este un metal mai puţin activ decât Ba. Reacţiile de acest fel furnizează informaţii despre seria de activitate a metalelor.

(4) Reacţii de dublă înlocuire

Reacţia în care două substanţe îşi schimbă între ele atomi sau grupe de atomi cu formarea unor noi compuşi se numeşte reacţie de dublă înlocuire sau reacţie de dublu schimb.

Forma generală a unei reacţii de dublă înlocuire este:

$AB + CD \rightarrow AD + CB$

Aceste reacţii au loc în soluţie, dacă este îndeplinită una din următoarele reguli:

a) se formează un precipitat;

b) se formează un gaz;

c) se formează un electrolit slab.

Reacţia nu are loc dacă nici unul dintre produşii de reacţie posibili (AD sau CB) nu este insolubil (precipitat), nu este un gaz sau nu este un electrolit slab (precum apa).

a) Reacţii cu formare de precipitat (în soluţie apoasă)

Doi compuşi care sunt solubili în apă pot reacţiona pentru a forma noi compuşi, dintre care unul este insolubil în apă:

$AgNO_3 + NaCl = AgCl\downarrow + NaNO_3$

$BaCl_2 + Na_2SO_4 = BaSO_4\downarrow + 2NaCl$

În cazul acestor reacţii, toţi compuşii sunt solubili în apă, cu excepţia AgCl şi $BaSO_4$. Pentru a stabili situaţiile în care se poate forma un precipitat, sunt luate în considerare următoarele reguli referitoare la solubilitatea compuşilor în apă:

- azotaţii, cloraţii şi acetaţii sunt solubili;
- clorurile, iodurile şi bromurile sunt solubile, cu excepţia celor de Ag^+, Pb^{2+}, Hg^{2+};
- sulfaţii sunt solubili, cu excepţia celor de Ba^{2+}, Sr^{2+} şi Pb^{2+}. $CaSO_4$ şi Ag_2SO_4 sunt puţin solubili;
- hidroxizii sunt insolubili, cu excepţia celor ai metalelor alcaline şi NH_4^+. Hidroxizii metalelor alcalino-pământoase sunt puţin solubili.
- carbonaţii, fosfaţii şi silicaţii sunt insolubili, cu excepţia celor ai metalelor alcaline şi NH_4^+;
- sulfurile sunt insolubile, cu excepţia celor ale metalelor alcaline şi NH_4^+. Sulfurile de Mg^{2+}, Al^{3+}, Cr^{3+} şi cele ale metalelor alcalino-pământoase nu pot fi precipitate deoarece ele se descompun.

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

b) Reacţii cu formare de gaz

Dacă se degajă un gaz, reacţia va avea loc.

Exemple:

$Na_2CO_3 + H_2SO_4 = Na_2SO_4 + H_2O + CO_{2\,(g)}$

$K_2S + 2HCl = H_2S_{(g)} + 2KCl$

$NH_4Cl + NaOH = NaCl + NH_{3\,(g)} + H_2O$

Degajarea unui gaz are loc adesea în reacţia dintre un acid (sau o bază) şi o sare.

c) Reacţii cu formare de electroliţi slabi

- acid + bază → sare + apă

În toate reacţiile de neutralizare se formează molecule de apă puţin disociate:

$HCl + KOH = KCl + H_2O$

$H_2SO_4 + Ca(OH)_2 = CaSO_4 + 2H_2O$

- oxid metalic + acid → sare + apă

Pot participa la reacţii de neutralizare şi substanţe ca oxizii nemetalelor, care au caracter acid şi oxizii metalelor, care au caracter bazic.

Majoritatea oxizilor metalici, în prezenţa apei, formează baze. Prin urmare, acestea sunt anhidride bazice şi se comportă faţă de acizi precum bazele:

$Na_2O + H_2O = 2NaOH$

Reacţia dintre un oxid metalic şi un acid poate fi considerată ca fiind o reacţie de neutralizare în care se formează o sare şi apă:

$CaO + 2HCl = CaCl_2 + H_2O$

- oxid al unui nemetal + bază → sare + apă

Majoritatea oxizilor nemetalelor sunt anhidride acide. Când aceştia reacţionează cu apa, se formează acizi.

$SO_2 + H_2O = H_2SO_3$

Oxizii nemetalelor acţionează ca acizi faţă de o bază. Astfel, reacţia dintre un oxid al unui nemetal şi o bază poate fi considerată o reacţie de neutralizare, în care se formează o sare şi apă.

$SO_3 + 2KOH = K_2SO_4 + H_2O$

$CO_2 + Ca(OH)_2 = CaCO_3 + H_2O$

În partea experimentală a acestei lucrări vor fi efectuate reacţii de combinare, de descompunere, de înlocuire şi de dublă înlocuire.

Materiale necesare:

- Mg, S, Zn, $CuCO_3$, $CaCO_3$, $CuSO_4$, soluţie de HCl, soluţie de H_2SO_4, soluţie de NaOH, soluţie de fenolftaleină;
- lingură de ars, eprubete, stativ pentru eprubete, bec de gaz.

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

Mod de lucru:

(1) Reacţii de combinare

Într-o lingură de ars se pune o bucată mică (de mărimea unui bob de mazăre) de Mg şi se încălzeşte în flacăra becului de gaz. Prin arderea Mg rezultă MgO, conform reacţiei:

$2Mg + O_2 = 2MgO$

Experienţa se repetă utilizând S. Prin arderea S în aer se obţine SO_2, care este un gaz incolor, cu miros înecăcios.

$S + O_2 = SO_2$

(2) Reacţii de descompunere

Într-o eprubetă se introduce un vârf de spatulă de $CuCO_3$. Se încălzeşte conţinutul eprubetei direct în flacără, agitându-se continuu. Când se observă apariţia unei transformări, se introduce în eprubetă un băţ de chibrit aprins (pentru a identifica natura gazului rezultat din reacţie). Apoi se continuă încălzirea eprubetei, până când întreaga cantitate de $CuCO_3$ se transformă în CuO. După răcirea eprubetei, peste conţinutul ei se adaugă soluţie de H_2SO_4 până când întreaga cantitate de solid se solubilizează.

Ecuaţiile reacţiilor chimice sunt:

$CuCO_3 = CuO + CO_2$

$CuO + H_2SO_4 = CuSO_4 + H_2O$

(3) Reacţii de înlocuire

- *Reacţia unui metal cu apa*

Într-un cristalizor se introduce o bucată de Mg, care în prealabil se curăţă de stratul de oxid de la suprafaţă. Peste bucata de Mg se adaugă o cantitate de apă, astfel încât Mg să fie acoperit de apă. Se aşează cristalizorul pe sita de azbest şi se încălzeşte la flacără mică. Când se observă o transformare, se adaugă o picătură de fenolftaleină cât mai aproape de bucata de Mg din cristalizor. Prin reacţia Mg cu apa, la cald, rezultă $Mg(OH)_2$ (soluţia obţinută are caracter bazic, fenolftaleina colorându-se în roşu).

$Mg + 2H_2O = Mg(OH)_2 + H_2$

- *Reacţia unui metal cu HCl*

Într-o eprubetă se introduce o bucată mică de Mg. Peste aceasta se adaugă 1-2 mL soluţie de HCl. Se încearcă natura gazului degajat, apropiind un băţ de chibrit aprins de gura eprubetei. Are loc reacţia:

$Mg + 2HCl = MgCl_2 + H_2$

- *Reacţia unui metal cu o sare*

Într-o eprubetă se introduce o bucată de Zn peste care se adaugă soluţie de $CuSO_4$. După ce se lasă eprubeta în stativ timp de 5-10 minute, se observă depunerea Cu pe bucata de Zn. Are loc reacţia:

$CuSO_4 + Zn = ZnSO_4 + Cu$

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

(4) Reacţii de dublă înlocuire

- *Reacţii cu formare de precipitat*

Într-o eprubetă se introduc 1-2 mL soluţie de $CuSO_4$ peste care se adaugă 3-4 picături de soluţie de NaOH. Se va observa formarea unui precipitat albastru. Are loc reacţia:

$$CuSO_4 + 2NaOH = Cu(OH)_2 + Na_2SO_4$$

- *Reacţii cu degajare de gaze*

Într-o eprubetă se introduce o bucăţică de marmură, peste care se adaugă 1-2 mL soluţie de HCl. Se va produce o efervescenţă, datorită degajării CO_2:

$$CaCO_3 + 2HCl = CaCl_2 + CO_2\uparrow + H_2O$$

- *Reacţii de neutralizare*

Într-o eprubetă se introduc 2 mL soluţie de HCl şi 1-2 picături de fenolftaleină. Apoi se adaugă în picătură soluţie de NaOH. Se va observa că, la adăugarea unui exces de NaOH (după neutralizarea HCl) soluţia se va colora în roşu. Are loc reacţia:

$$HCl + NaOH = NaCl + H_2O$$

5. 2. Reacţii Redox

Numărul de oxidare

Numărul de oxidare sau starea de oxidare se identifică cu numărul total de electroni proprii implicaţi în formarea legăturilor chimice.

După regulile I.U.P.A.C., numărul de oxidare se reprezintă prin cifre romane, de exemplu:

$$\overset{I\ -II}{H_2O},\ \overset{I\ -II}{H_2S},\ \overset{II\ -I}{CaCl_2},\ \overset{I\ V\ -II}{HNO_3}$$

Se obişnuieşte şi notarea numărului de oxidare cu cifre arabe:

$$\overset{+1\ -2}{H_2O},\ \overset{+1\ -2}{H_2S},\ \overset{+1\ +5\ -2}{HNO_3}$$

Numărul de oxidare al unui element sau ion dintr-un compus chimic se poate calcula pe baza formulei moleculare sau pe baza formulei structurale.

Stabilirea numărului de oxidare pe baza formulei moleculare se face respectând următoarele reguli:

1. Numerele de oxidare ale substanţelor elementare sunt egale cu zero:

$$\overset{0}{K},\ \overset{0}{H_2},\ \overset{0}{O_2},\ \overset{0}{Cl_2},\ \overset{0}{P_4}$$

2. Hidrogenul prezintă 3 stări de oxidare:

- +1 în combinaţiile covalente (H_2O, NH_3, CH_4 etc.);
- 0 în stare moleculară (H_2);
- -1 în hidruri ionice (LiH, CaH_2).

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

3. Oxigenul prezintă următoarele stări de oxidare:

- -2 în majoritatea compuşilor (oxizi, oxoacizi, oxosăruri, baze, alcooli, eteri, esteri);
- -1 în compuşi peroxidici (peroxizi, peroxoacizi, peroxosăruri). Anionul peroxid O_2^{-2} conţine ambii atomi de oxigen în starea de oxidare –1.
- 0 în O_2 şi O_3;
- +2 în oxidul de difluor F_2O.

4. Pentru ionii mono- şi poliatomici, numărul de oxidare este egal cu sarcina ionului. De exemplu: Na^+, Al^{+3}, ClO_4^-, Br^- etc.

5. Nemetalele au în combinaţiile cu metalele numere de oxidare negative. În combinaţiile dintre nemetale, componenta negativă este specia mai electronegativă. De exemplu: $\overset{+4\ -1}{C}Cl_4$, $\overset{-4\ +1}{C}H_4$.

6. Valoarea maximă a numărului de oxidare pozitiv pe care îl poate avea un element într-un compus chimic este egală cu numărul grupei din sistemul periodic al elementelor în care este situat elementul respectiv, iar valoarea minimă este zero pentru metale şi diferenţa dintre numărul grupei şi 8 pentru nemetale.

7. În baza legii conservării sarcinii electrice, suma algebrică a numerelor de oxidare ale tuturor elementelor dintr-o moleculă neutră este egală cu zero.

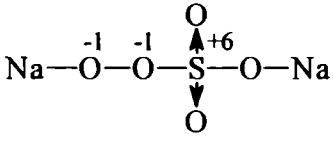
De exemplu, pentru $K_2Cr_2O_7$, O are N.O. –2, K are N.O. +1. Dacă se notează cu x N.O. al Cr atunci: $2\cdot(+1) + 2\cdot x + 7\cdot(-2) = 0$. Rezultă $x = 6$, deci numărul de oxidare pentru Cr în $K_2Cr_2O_7$ este +6.

Pentru determinarea numărului de oxidare al unui element dintr-un compus chimic pe baza formulei structurale, mai întâi trebuie stabilită formula structurală a compusului. Apoi, ţinând seama de legăturile ionice, covalente şi dative formate de atomul elementului respectiv cu atomii săi vecini de natură diferită, se poate calcula numărul de oxidare, care va fi egal cu numărul total de electroni folosiţi de acest atom în legăturile chimice. Pentru aceasta, se consideră un electron pentru o legătură ionică sau covalentă şi doi electroni pentru o legătură dativă. Pentru o legătură covalentă formată cu un atom de acelaşi fel, electronul nu se numără, numărul de oxidare al elementului faţă de această legătură fiind zero.

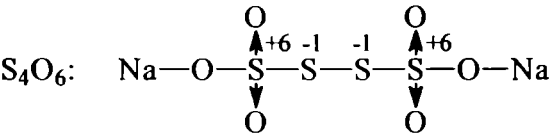
Semnul (+) sau (-) al numărului de oxidare se stabileşte în funcţie de diferenţa de electronegativitate faţă de atomii vecini.

Exemple:

Na_2SO_5:

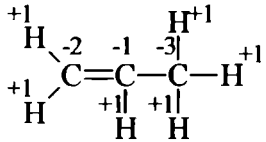


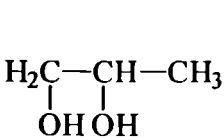
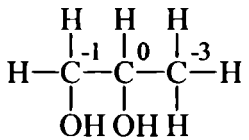
https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

$Na_2S_4O_6$: 

În compuşii organici numărul de oxidare se calculează pentru fiecare atom de carbon în parte.

Exemple:

$H_2C{=}CH{-}CH_3$ 

Oxidare. Reducere. Agent oxidant. Agent reducător

Reacţiile redox sunt procese care au loc cu modificarea numărului de oxidare pentru cel puţin două elemente componente ale speciilor care reacţionează.

Fenomenele redox se caracterizează prin simultaneitate: în timp ce unul din elemente se oxidează, un altul în mod necesar se reduce.

Oxidarea este procesul de cedare de electroni.

Prin oxidare:

- creşte N.O. pozitiv: $2SO_2 + O_2 = 2SO_3$

$$S^{+4} \xrightarrow{-2e^-} S^{+6}$$

- se trece de la N.O. negativ la atom neutru: $2H_2S + O_2 = 2S + 2H_2O$

$$S^{-2} \xrightarrow{-2e^-} S^{0}$$

- se trece de la atom neutru la N.O. pozitiv: $S + O_2 = SO_2$

$$S^{0} \xrightarrow{-4e^-} S^{+4}$$

Specia chimică care cedează electroni se numeşte reducător.

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

În procesele redox, reducătorul se oxidează.

Pot fi reducători:

- atomi neutri ai unor elemente: metale, C, H, etc.:

$8Al + 3Mn_3O_4 = 4Al_2O_3 + 9Mn$

$Al^{0} \xrightarrow{-3e^-} Al^{+3}$

- atomi ai nemetalelor cu N.O. negative:

$H_2S + 8HNO_3 = H_2SO_4 + 8NO_2 + 4H_2O$

$S^{-2} \xrightarrow{-8e^-} S^{+6}$

- ioni pozitivi ai metalelor şi atomi cu N.O. pozitive ai nemetalelor:

$SnCl_2 + HgCl_2 = SnCl_4 + Hg$

$Sn^{+2} \xrightarrow{-2e^-} Sn^{+4}$

$SO_2 + 2HNO_3 = H_2SO_4 + 2NO_2$

$S^{+4} \xrightarrow{-2e^-} S^{+6}$

Exemple de reducători: C, CO, metale, SO_2, H_2SO_3, sulfiţi, tiosulfaţi, H_2, reducători organici (CH_2O, $H_2C_2O_4$).

Reducerea este procesul de acceptare de electroni.

Prin reducere:

- se micşorează N.O. pozitiv:

$2H_2SO_4 + C = 2SO_2 + CO_2 + 2H_2O$

$S^{+6} \xrightarrow{+2e^-} S^{+4}$

- se trece de la N.O. pozitiv la atom neutru:

$SO_2 + 2H_2S = 3S + 2H_2O$

$S^{+4} \xrightarrow{+4e^-} S^{0}$

- se trece de la N.O. pozitiv la N.O. negativ:

$Na_2SO_3 = Na_2S + Na_2SO_4$

$S^{+4} \xrightarrow{+6e^-} S^{-2}$

- se trece de la atom neutru la N.O. negativ:

$S + Fe = FeS$

$S^{0} \xrightarrow{+2e^-} S^{-2}$

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

Specia chimică (atom, moleculă, ion) care acceptă electroni se numeşte oxidant.

În procesele chimice oxidantul se reduce.

Oxidanţii pot fi:

- atomi neutri ai unor nemetale:

$Cl_2 + 2H_2O + SO_2 = 2HCl + H_2SO_4$

$Cl_2^{0} \xrightarrow{+2e^-} 2Cl^{-1}$

- atomi ai nemetalelor cu N.O. pozitive:

$SO_2 + 2C = S + 2CO$

$S^{+4} \xrightarrow{+4e^-} S^{0}$

- ioni pozitivi ai metalelor:

$Fe_2O_3 + 2Al = 2Fe + Al_2O_3$

$Fe^{+3} \xrightarrow{+3e^-} Fe^{0}$

Exemple de oxidanţi:

- neutri: O_2, O_3, halogeni;
- acizi: HNO_3, H_2SO_4 concentrat, H_2O_2, CrO_3;
- bazici: $KMnO_4$, $KClO_3$.

Reacţii de disproporţionare

În reacţiile de disproporţionare aceeaşi specie chimică se oxidează şi se reduce. Exemple:

$3NaClO = NaClO_3 + 2NaCl$

$3NaClO_2 = 2NaClO_3 + NaCl$

$4P + 3KOH + 3H_2O = PH_3 + 3KH_2PO_2$

Stabilirea coeficienţilor reacţiilor redox

Reacţiile redox respectă atât legea conservării atomilor şi masei (legea generală a reacţiilor chimice), cât şi legea conservării sarcinii electrice. Numărul electronilor cedaţi de reducător este egal cu numărul total de electroni acceptaţi de oxidant. Coeficienţii reacţiilor de oxido-reducere se pot stabili parcurgând următoarele etape:

- se stabilesc formulele reactanţilor şi produşilor de reacţie;
- se stabilesc numerele de oxidare ale atomilor, menţionând elementele al căror număr de oxidare se modifică în cursul reacţiei;
- se scriu semireacţiile redox (de oxidare şi reducere) indicând reducătorul şi oxidantul;

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

- se egalează numărul electronilor transferați în cadrul celor două semireacții. Numerele cu care aceştia se înmulțesc reprezintă coeficienții reducătorului şi oxidantului (numiți coeficienți de bază sau coeficienți principali);
- se scrie ecuația completă verificând legea conservării atomilor prin stabilirea coeficienților celorlalte substanțe participante la reacție (coeficienți secundari).

La stabilirea coeficienților secundari coeficienții de bază se pot modifica, dar raportul dintre ei trebuie să rămână constant.

Exemplu: stabilirea coeficienților ecuației reacției de ardere a amoniacului în oxigen:

$NH_3 + O_2 \rightarrow N_2 + H_2O$

- se calculează numerele de oxidare şi se marchează elementele pentru care se modifică N.O.:

$$\overset{-3}{N}H_3 + \overset{0}{O_2} = \overset{0}{N_2} + H_2\overset{-2}{O}$$

- se scriu ecuațiile redox şi apoi se egalează numărul electronilor transferați:

$$O_2^0 \xrightarrow{+4e^-} 2O^{-2} \quad | \; 3$$

$$2N^{-3} \xrightarrow{-6e^-} N_2^0 \quad | \; 2$$

NH_3: reducător - se oxidează;
O_2: oxidant - se reduce.

- se scrie ecuația reacției chimice folosind coeficienții rezultați din bilanțul electronilor:

$4NH_3 + 3O_2 = 2N_2 + 6H_2O$

Modul în care decurg reacțiile redox este influențat de o serie de factori ca: mediul de reacție (respectiv pH-ul soluției, prezența unor specii complexante etc.), concentrația reactanților, temperatura, catalizatorii. Dintre aceşti factori, în lucrarea de laborator se va urmări în special influența naturii mediului de reacție. Este necesară cunoaşterea comportării oxidanților şi reducătorilor în mediu acid, neutru şi bazic.

Materiale necesare:

- soluție de $KMnO_4$, soluție de $K_2Cr_2O_7$, soluție de $FeSO_4$, soluție de Na_2SO_3, soluție de $CuSO_4$, soluție de $MnSO_4$, soluție de $CrCl_3$, soluție de KIO_3, soluție de $NaNO_2$, soluție de amidon, soluție de KI, soluție diluată de H_2SO_4, soluție concentrată de HNO_3, soluție de HCl, soluție diluată de NaOH, apă de clor, apă de brom, Fe, Cu, FeS;
- eprubete şi stativ pentru eprubete.

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

Mod de lucru:

(a) Reacţii redox în mediu acid

Pentru realizarea unui mediu acid de reacţie, se foloseşte frecvent H_2SO_4. HCl manifestă proprietăţi reducătoare, iar HNO_3 este un oxidant puternic, fapt ce ar putea determina reacţii secundare.

- Într-o eprubetă se introduc 3 mL soluţie de $FeSO_4$ peste care se adaugă un volum egal de H_2SO_4 diluat şi 1 mL soluţie de $KMnO_4$. Culoarea violetă a permanganatului dispare datorită reacţiei care are loc:

$$2KMnO_4 + 10FeSO_4 + 8H_2SO_4 = 2MnSO_4 + 5Fe_2(SO_4)_3 + K_2SO_4 + 8H_2O$$

- Barbotând un curent de H_2S (obţinut prin reacţia dintre FeS şi HCl) printr-o eprubetă în care se găsesc 3 mL soluţie de $KMnO_4$ şi 1 mL H_2SO_4 diluat, se observă separarea sulfului coloidal şi totodată decolorarea soluţiei de permanganat, datorită reacţiei:

$$2KMnO_4 + 5H_2S + 3H_2SO_4 = 2MnSO_4 + K_2SO_4 + 5S + 8H_2O$$

- La 2 mL soluţie de Na_2SO_3 se adaugă un volum egal de H_2SO_4 diluat şi 1 mL soluţie de $KMnO_4$. Culoarea violetă a permanganatului dispare datorită reacţiei:

$$2KMnO_4 + 5Na_2SO_3 + 3H_2SO_4 = K_2SO_4 + 2MnSO_4 + 5Na_2SO_4 + 3H_2O$$

- La 1 mL soluţie de KI se adaugă 2 mL soluţie de H_2SO_4 şi 1 mL soluţie de KIO_3. Îngălbenirea soluţiei este datorată formării iodului, conform reacţiei:

$$5KI + KIO_3 + 3H_2SO_4 = 3I_2 + 3K_2SO_4 + 3H_2O$$

Se poate dovedi prezenţa iodului în mediul de reacţie prin adăugarea de soluţie de amidon.

- La 1 mL soluţie de $K_2Cr_2O_7$ se adaugă un volum egal de H_2SO_4 diluat şi 1 mL soluţie de $NaNO_2$. Astfel, se va demonstra experimental că azotitul de sodiu, în mediu acid, are proprietăţi reducătoare faţă de bicromatul de potasiu, conform reacţiei:

$$K_2Cr_2O_7 + 3NaNO_2 + 4H_2SO_4 = K_2SO_4 + Cr_2(SO_4)_3 + 3NaNO_3 + 4H_2O$$

- Într-o eprubetă se introduce o bucată de cupru şi se adaugă 2 mL HNO_3 concentrat. Se observă degajarea unui gaz de culoare brun-roşiatică. Au loc reacţiile:

$$3Cu + 8HNO_3 = 3Cu(NO_3)_2 + 2NO + 4H_2O$$

$$2NO + O_2 = 2NO_2$$

În acest caz, acidul azotic este atât oxidant, cât şi mediu de reacţie.

(b) Reacţii în mediu neutru

- Într-un pahar Berzelius de 50 mL se introduc 10 mL soluţie de $CuSO_4$. În soluţia din pahar se introduce un cui de oţel, care a fost curăţat în prealabil cu o hârtie de şmirghel. După un timp, se observă depunerea cuprului pe suprafaţa cuiului. Reacţia decurge astfel:

$$CuSO_4 + Fe = FeSO_4 + Cu$$

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

• Într-o eprubetă se introduc 3 mL soluţie de KI peste care se adaugă un volum egal de apă de clor. Se observă o colorare a soluţiei în galben-brun, datorită formării iodului:

$$2KI + Cl_2 = I_2 + 2KCl$$

• Într-o eprubetă se introduc 5 mL apă de hidrogen sulfurat, peste care se adaugă în picătură apă de brom până la decolorarea şi tulburarea soluţiei datorită separării sulfului:

$$H_2S + Br_2 = 2HBr + S$$

• Într-o eprubetă se introduc 2 mL soluţie de Na_2SO_3 şi se adaugă câteva picături de soluţie de $KMnO_4$. Se va observa transformarea culorii din violet în brun-roşcat datorită reducerii ionului permanganat la bioxid de mangan care se depune:

$$2KMnO_4 + 3Na_2SO_3 + H_2O = 2MnO_2 + 3Na_2SO_4 + 2KOH$$

• Într-o eprubetă se introduce 1 mL soluţie de $KMnO_4$ şi se adaugă câteva picături de soluţie de $MnSO_4$. Se va observa depunerea bioxidului de mangan brun-roşcat:

$$2KMnO_4 + 3MnSO_4 + 2H_2O = 5MnO_2 + K_2SO_4 + 2H_2SO_4$$

(c) Reacţii în mediu alcalin

Pentru realizarea mediului alcalin se utilizează soluţiile hidroxizilor metalelor alcaline.

• Într-o eprubetă se introduce 1 mL soluţie de $CrCl_3$ şi se adaugă un volum egal de soluţie de NaOH şi 3 mL apă de brom. După încălzirea soluţiei se observă trecerea de la culoarea verde caracteristică Cr^{+3} în galben, datorită formării cromatului:

$$2CrCl_3 + 3Br_2 + 16NaOH = 2Na_2CrO_4 + 6NaBr + 6NaCl + 8H_2O$$

• Într-o eprubetă se introduce 1 mL soluţie de $KMnO_4$ şi se adaugă câteva picături de soluţie de Na_2SO_3. Mediul de reacţie se alcalinizează cu soluţie de KOH. Are loc următoarea reacţie de oxido-reducere:

$$2KMnO_4 + Na_2SO_3 + 2KOH = 2K_2MnO_4 + Na_2SO_4 + H_2O$$

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

6. EFECTE TERMICE

Calorimetria studiază metodele de măsurare a cantității de căldură degajată sau absorbită în cursul transformărilor fizice sau chimice care au loc în sisteme izolate, atât cât este posibil, de schimbul de căldură cu mediul ambiant. Aceste sisteme poartă numele de sisteme calorimetrice. Asigurarea sistemelor calorimetrice împotriva schimbului de căldură poate fi practic totală, prin folosirea unei mantale adiabatice.

Măsurătorile calorimetrice se bazează pe determinarea cât mai precisă a variațiilor de temperatură. Calorimetrele care nu permit schimbul de căldură cu exteriorul se numesc calorimetre adiabatice. Relația de bază care se aplică în calorimetrie este:

$$Q = mc\Delta t \qquad (97)$$

Q: căldura;

m: masa;

c: căldura specifică (căldura necesară pentru a varia temperatura unității de masă dintr-un corp cu un grad);

Δt: diferența de temperatură.

În lucrarea de laborator se va determina căldura molară de hidratare a $CuSO_4$ anhidru şi căldura de neutralizare a unei soluții de acid tare cu o soluție de bază tare.

Când cantitatea de căldură absorbită de un calorimetru nu este prea mică sau când se doreşte obținerea unor rezultate cât mai exacte, se ține seama de căldura absorbită de calorimetru. În acest scop, înaintea fiecărei experiențe care va fi efectuată într-un calorimetru, se va determina capacitatea calorică a calorimetrului, cunoscută şi sub denumirea de constantă a calorimetrului (sau echivalentul în apă al calorimetrului).

(1) Determinarea constantei calorimetrului

Una dintre metodele de determinare a constantei calorimetrului constă în amestecarea a două volume de apă cu temperaturi diferite.

Materiale necesare:

- calorimetru, cilindru gradat de 100 mL, 2 termometre, pahar Berzelius de 250 mL, trepied, sită de azbest, bec de gaz.

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

Mod de lucru:

Se măsoară cu un cilindru gradat 100 mL de apă care se introduc într-un calorimetru. Se măsoară temperatura inițială a apei din calorimetru (t_1). Apoi se încălzesc 40 mL de apă într-un pahar, pe sită de azbest, la aproximativ 90 °C și se măsoară temperatura (t_2). Se toarnă repede apa caldă peste apa din calorimetru, fără a stropi. Se agită conținutul calorimetrului și se citește temperatura din minut în minut, timp de 5 minute. Se notează temperatura (t_3) atunci când aceasta se menține constantă. Căldura cedată de apa caldă este $40(t_2 - t_3)$ calorii. Această căldură este absorbită de (100 + k) grame de apă (k este echivalentul în apă al calorimetrului), temperatura acestora ridicându-se cu ($t_3 - t_1$) grade.

Ținând cont de ecuația calorimetrică (26) și de relația (97) și știind că c (căldura specifică a apei) are valoarea de 1 cal/g·°C rezultă:

$$40(t_2 - t_3) = (100 + k)(t_3 - t_1) \qquad (98)$$

Constanta calorimetrului poate fi calculată pe baza relației:

$$k = \frac{40(t_2 - t_3)}{t_3 - t_1} - 100 \qquad (99)$$

Date experimentale și rezultate:

Datele experimentale și rezultatele vor fi trecute într-un tabel, după modelul tabelului 35.

Tabelul 35. Datele experimentale și rezultatele obținute în urma efectuării experimentului " Determinarea constantei calorimetrului "

Temperatura inițială a apei din calorimetru, t_1 (°C)	
Temperatura apei încălzite, t_2 (°C)	
Temperatura apei după amestecarea apei din calorimetru cu apa încălzită, t_3 (°C)	
Constanta calorimetrului, k (J/K)	

(2) Determinarea căldurii molare de hidratare a $CuSO_4$ anhidru

Căldura molară de dizolvare reprezintă căldura degajată sau absorbită la dizolvarea unui mol de substanță într-un volum mare de solvent.

Pentru desprinderea ionilor din rețeaua cristalină este necesară consumarea unei cantități de energie. Când energia degajată la solvatare este mai mare decât energia necesară desprinderii ionilor din rețeaua cristalină, dizolvarea este exotermă (soluția se va încălzi). Aceasta se întâmplă la dizolvarea NaOH, KOH, Na_2CO_3.

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

Dacă energia degajată la solvatare este mai mică decât cea necesară desprinderii particulelor din rețea, soluția se răcește. Exemple: dizolvarea în apă a NH_4NO_3, $NaNO_3$, KNO_3, $Na_2CO_3 \cdot 10H_2O$.

Pentru calcularea căldurii molare hidratare a $CuSO_4$ anhidru se determină experimental atât efectul termic al procesului de dizolvare a $CuSO_4$ anhidru, cât și efectul termic al procesului de dizolvare a $CuSO_4 \cdot 5H_2O$.

Conform legii lui Hess, căldura degajată sau absorbită în timpul unei transformări fizice sau chimice este constantă, adică este determinată numai de starea inițială și finală a sistemului și nu depinde de etapele intermediare pe care acesta le parcurge.

Astfel, pentru dizolvarea $CuSO_4$ anhidru pot fi scrise ecuațiile:

1. $CuSO_4 + aq = CuSO_{4\,(aq)} + Q_1$
2. $CuSO_4 + 5H_2O = CuSO_4 \cdot 5H_2O + Q$
3. $CuSO_4 \cdot 5H_2O + aq = CuSO_{4\,(aq)} + Q_2$

(aq: apa; $CuSO_{4\,(aq)}$: soluție apoasă de $CuSO_4$)

Se observă că ecuația (1) se obține însumând ecuațiile (2) și (3). Prin urmare: $Q_1 = Q + Q_2$ sau:

$$Q = Q_1 - Q_2 \qquad (100)$$

Q_1: căldura molară de dizolvare a $CuSO_4$ anhidru, care este egală cu suma dintre căldura molară de hidratare a $CuSO_4$ anhidru și căldura molară de dizolvare a $CuSO_4 \cdot 5H_2O$;

Q: căldura molară de hidratare a $CuSO_4$ anhidru, care reprezintă căldura degajată la formarea unui mol de $CuSO_4 \cdot 5H_2O$ din $CuSO_4$ anhidru și apă lichidă ;

Q_2: căldura molară de dizolvare a $CuSO_4 \cdot 5H_2O$.

(a) Determinarea căldurii molare de dizolvare a $CuSO_4$ anhidru

Se determină experimental efectul termic al dizolvării $CuSO_4$ anhidru:

$CuSO_4 + aq = CuSO_{4\,(aq)} + Q_1$

Materiale necesare:

- $CuSO_4$ anhidru;
- calorimetru, termometru.

Mod de lucru:

Pe o bucată de hârtie lucioasă se cântărește la balanța analitică o cantitate de ~3 g $CuSO_4$ anhidru. În calorimetru se introduc 30 mL apă distilată și se măsoară temperatura (t_1). Apoi se introduce $CuSO_4$ anhidru în calorimetru, se agită conținutul calorimetrului și se urmărește variația temperaturii. Se citește temperatura din minut în minut, timp de 5 minute. Se notează temperatura (t_2) atunci când aceasta se menține constantă.

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

(b) Determinarea căldurii molare de dizolvare a $CuSO_4 \cdot 5H_2O$

Se determină experimental efectul termic al dizolvării $CuSO_4 \cdot 5H_2O$:

$CuSO_4 \cdot 5H_2O + aq = CuSO_{4\,(aq)} + Q_2$

Materiale necesare:

- $CuSO_4 \cdot 5H_2O$;
- calorimetru, termometru.

Mod de lucru:

Pe o bucată de hârtie lucioasă se cântăreşte la balanţa analitică o cantitate de ~3 g de $CuSO_4 \cdot 5H_2O$. În calorimetru se introduc 30 mL apă distilată şi se măsoară temperatura (t_1'). Apoi se introduce $CuSO_4 \cdot 5H_2O$ în calorimetru, se agită conţinutul calorimetrului şi se urmăreşte variaţia temperaturii. Se citeşte temperatura din minut în minut, timp de 5 minute. Se notează temperatura (t_2') atunci când aceasta se menţine constantă.

Date experimentale şi rezultate:

Datele experimentale şi rezultatele vor fi trecute într-un tabel, după modelul tabelului 36.

Tabelul 36. Datele experimentale şi rezultatele obţinute în urma efectuării experimentului "Determinarea căldurii molare de hidratare a $CuSO_4$ anhidru"

Substanţa dizolvată	Masa de substanţă dizolvată (g)	$V_{apă}$ (mL)	Masa soluţiei (g)	Diferenţa de temperatură (°C)	Căldura molară de dizolvare (kcal/mol)
$CuSO_4$				Δt:	Q_1:
$CuSO_4 \cdot 5H_2O$				$\Delta t'$:	Q_2:
Căldura molară de hidratare a $CuSO_4$, Q (kcal/mol):					

Când are loc dizolvarea în apă a $CuSO_4$ anhidru, diferenţa de temperatură este:

$$\Delta t = t_2 - t_1 \qquad (101)$$

Considerând, pentru simplificare, căldura specifică c a soluţiei egală cu 1 cal/g·°C, iar masa soluţiei m_1 egală cu suma dintre masa apei şi masa $CuSO_4$ anhidru dizolvat, se calculează cantitatea de căldură q_1:

$$q_1 = m_1 c \Delta t + k \Delta t \qquad (102)$$

În relaţia (102) k este constanta calorimetrului determinată anterior.

Apoi se calculează căldura molară de dizolvare a $CuSO_4$ anhidru, pe baza relaţiei (103). În această relaţie n reprezintă numărul de moli de $CuSO_4$ anhidru.

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

$$Q_1 = \frac{q_1}{n} \quad (103)$$

Când are loc dizolvarea în apă a $CuSO_4 \cdot 5H_2O$, diferența de temperatură este:

$$\Delta t' = t_2' - t_1' \quad (104)$$

Considerând, pentru simplificare, căldura specifică c a soluției egală cu 1 cal/g·°C, iar masa soluției m_2 egală cu suma dintre masa apei și masa $CuSO_4 \cdot 5H_2O$ dizolvat, se calculează cantitatea de căldură q_2:

$$q_2 = m_2 c \Delta t' + k \Delta t' \quad (105)$$

Apoi se calculează căldura molară de dizolvare a $CuSO_4 \cdot 5H_2O$, pe baza relației (106). În această relație n reprezintă numărul de moli de $CuSO_4 \cdot 5H_2O$.

$$Q_2 = \frac{q_2}{n} \quad (106)$$

Cunoscând căldura molară de dizolvare a $CuSO_4$ anhidru și căldura molară de dizolvare a $CuSO_4 \cdot 5H_2O$, se va calcula căldura molară de hidratare a $CuSO_4$ anhidru, pe baza relației (100).

(3) Determinarea căldurii de neutralizare

Reacția între un acid și o bază, în care se formează o sare și apă, se numește neutralizare.

În cazul neutralizării acizilor tari cu baze tari căldura de neutralizare în soluție apoasă diluată are aceeași valoare, independent de natura acidului sau bazei și este egală cu -13.7 kcal/mol. Aceasta indică faptul că la neutralizarea acizilor tari cu baze tari în soluție apoasă se produce aceeași reacție, adică formarea unei molecule de apă:

$$H^+ + HO^- \rightleftharpoons H_2O$$

sau:

$$H_3O^+ + HO^- \rightleftharpoons 2H_2O$$

Căldura de neutralizare reprezintă căldura degajată la neutralizarea unui ion-gram de hidroniu cu un ion-gram de ioni hidroxid pentru a forma o moleculă-gram de apă.

În lucrarea de laborator se va determina căldura de neutralizare a unei soluții de HCl cu o soluție de NaOH.

Materiale necesare:

- soluție de NaOH 0.5 N, soluție de HCl 0.5 N;
- 2 calorimetre, 2 termometre, 2 biurete.

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

Mod de lucru:

Se măsoară cu biureta un volum de 50 mL soluție de HCl 0.5 N și se introduce într-un calorimetru a cărui constantă a fost determinată anterior. Se măsoară temperatura soluției de HCl 0.5 N (t_1). Într-un alt calorimetru se introduc 50 mL soluție de NaOH 0.5 N. Se măsoară temperatura soluției de NaOH 0.5 N (t_2). Apoi se toarnă soluția de NaOH peste soluția de HCl. Se agită conținutul calorimetrului și se urmărește variația temperaturii. Se citește temperatura din minut în minut, timp de 5 minute. Se notează temperatura (t_3) atunci când aceasta se menține constantă.

Date experimentale și rezultate:

Datele experimentale și rezultatele vor fi trecute într-un tabel, după modelul tabelului 37.

Tabelul 37. Datele experimentale și rezultatele obținute în urma efectuării experimentului "Determinarea căldurii de neutralizare"

Volumul de soluție (mL)		m_{NaOH} (g)	m_{HCl} (g)	t_1 (°C)	t_2 (°C)	t_3 (°C)	Căldura de neutralizare, Q (kcal/mol)
HCl	NaOH						

Pentru simplificare, se consideră căldurile specifice ale soluțiilor de HCl 0.5 N și de NaOH 0.5 N egale cu 1 cal/g·°C, iar densitățile acestor soluții egale cu 1 g/mL. Se calculează cantitatea de căldură q înlocuind valorile temperaturilor soluțiilor de NaOH 0.5 N și HCl 0.5 N, precum și valoarea temperaturii soluției obținută după efectuarea reacției de neutralizare în relația (107).

$$q = (50 + k)\cdot(t_3 - t_1) + 50\cdot(t_3 - t_2) \quad (107)$$

t_1: temperatura soluției de HCl;

t_2: temperatura soluției de NaOH;

t_3: temperatura soluției obținută după efectuarea reacției de neutralizare;

k: constanta calorimetrului.

Apoi se calculează căldura de neutralizare, folosind relația (108). În această relație n reprezintă numărul de moli de NaOH (sau de HCl).

$$Q = \frac{q}{n} \quad (108)$$

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

7. CINETICA CHIMICĂ

Cinetica chimică se ocupă cu studiul desfăşurării în timp a reacţiilor chimice.

Noţiunea fundamentală a cineticii chimice este viteza de reacţie.

În cursul unei reacţii chimice concentraţia reactanţilor scade, iar cea a produşilor de reacţie creşte.

Variaţia finită a concentraţiei reactanţilor sau produşilor de reacţie Δc într-un interval de timp Δt reprezintă viteza medie a reacţiei:

$$\bar{v} = \frac{\Delta c}{\Delta t} = \frac{c_2 - c_1}{t_2 - t_1} \qquad (109)$$

c_1 – concentraţia iniţială;
c_2 – concentraţia finală;
t_1 – timpul iniţial;
t_2 – timpul final.

Dacă intervalul de timp este foarte mic, se obţine viteza instantanee sau la un moment dat:

$$v = \pm \frac{dc}{dt} \qquad (110)$$

Faptul că aceeaşi substanţă (sau perechi de substanţe) în condiţii de temperatură şi presiune diferite reacţionează cu viteze diferite a condus la ideea că transformările chimice urmează un mecanism de reacţie specific, iar moleculele, pentru a reacţiona, au nevoie de o anumită energie, care să le scoată din inerţia lor chimică, numită energie de activare.

Toate reacţiile chimice se explică prin teoria ciocnirilor. Condiţia necesară ca reactanţii să reacţioneze este ca moleculele lor să se întâlnească şi să se ciocnească. Din numeroasele ciocniri, eficace sunt numai acele ciocniri între molecule care posedă o energie cinetică mare şi o orientare geometrică favorabilă formării produşilor de reacţie. Cantitatea minimă de energie conţinută în cele două molecule care se ciocnesc pentru ca ciocnirile să fie eficace şi reacţia să aibă loc se numeşte energie de activare.

Viteza de reacţie creşte cu concentraţia reactanţilor, fiind proporţională cu aceasta. Pentru o reacţie de tipul:

$$A + B \rightarrow \text{Produşi}$$

viteza de reacţie poate fi exprimată astfel:

$$v = k[A]\cdot[B] \qquad (111)$$

[A], [B]: concentraţiile reactanţilor;

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

k: constanta de viteză.

Majoritatea reacţiilor chimice au loc cu viteză mai mare la temperaturi mai ridicate. Prin încălzire, moleculele din sistem capătă o energie cinetică mai mare, iar numărul de ciocniri eficace şi viteza de reacţie cresc.

Dacă influenţa concentraţiei asupra vitezei de reacţie apare explicit în formularea ei conform ecuaţiei (111), influenţa temperaturii apare implicit în constanta de viteză. Dependenţa de temperatură a constantei de viteză este dată de ecuaţia lui Arrhenius:

$$k = A \cdot e^{-\frac{E_a}{RT}} \qquad (112)$$

E_a: energia de activare;
T: temperatura absolută;
R: constanta generală a gazelor perfecte;
A: constanta lui Arrhenius - este caracteristică fiecărei reacţii.

$$A = \rho \cdot z \qquad (113)$$

z: numărul de ciocniri pe care moleculele le execută într-o secundă;
ρ: fracţiunea de ciocniri eficace.

În lucrarea de laborator se va determina energia de activare a reacţiei dintre acidul sulfuric şi tiosulfatul de sodiu:

$$Na_2S_2O_3 + H_2SO_4 = Na_2SO_4 + S + SO_2 + H_2O$$

Această reacţie este suficient de lentă pentru a putea fi urmărită cu ochiul liber.

Materiale necesare:

- soluţie de $Na_2S_2O_3$ 0.1 M, soluţie de H_2SO_4 0.1 M;
- eprubete, cronometru, termometru, pahar Brezelius de 500 mL, stativ pentru eprubete, trepied şi sită de azbest, bec de gaz.

Mod de lucru:

Într-o eprubetă se introduc 10 mL soluţie de $Na_2S_2O_3$ 0.1 M şi se adaugă 10 mL soluţie de H_2SO_4 0.1 M. După câteva secunde se constată că soluţia din eprubetă se tulbură, datorită formării sulfului coloidal. După câteva minute se observă formarea unui precipitat galben (sulf), care se depune pe fundul eprubetei.

Pentru determinarea energiei de activare se va efectua reacţia la cel puţin 4 temperaturi, măsurându-se de fiecare dată timpul care trece de la amestecarea soluţiilor până la apariţia sulfului coloidal. Reacţiile se vor efectua în eprubete, iar încălzirea soluţiilor se va efectua pe o baie de apă. În acest scop, într-o eprubetă se introduc 10 mL soluţie de $Na_2S_2O_3$ 0.1 M. Într-o altă eprubetă se introduc 10 mL soluţie de H_2SO_4 0.1 M. Apoi se pun ambele eprubete într-un pahar Berzelius care conţine apă şi se încălzeşte. În paharul cu apă se introduce un termometru cu ajutorul căruia se măsoară temperatura. Când temperatura este de 30 °C, se scot

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

eprubetele din paharul Berzelius şi se adaugă soluţia de H_2SO_4 la cea de $Na_2S_2O_3$. Se notează timpul care trece de la amestecarea soluţiilor până la apariţia sulfului coloidal (până când se tulbură soluţia).

Se reia determinarea la temperaturile de 40 °C, 50 °C şi 60 °C.

Date experimentale şi rezultate:

Datele experimentale şi rezultatele vor fi trecute într-un tabel, după modelul tabelului 38.

Tabelul 38. Datele experimentale şi rezultatele obţinute în urma efectuării experimentului "Determinarea energiei de activare a reacţiei dintre $Na_2S_2O_3$ şi H_2SO_4"

Nr. crt.	t (°C)	T (K)	1/T	Timp, t (secunde)	lg(1/t)
1					
2					
3					
4					
tgα:					
E_a:					

Calculul energiei de activare se va face pe baza relaţiei lui Arrhenius. Prin logaritmarea acestei relaţii se obţine expresia:

$$\ln k = \ln A - \frac{E_a}{RT} \qquad (114)$$

sau:

$$\lg k = \lg A - \frac{E_a}{2.303RT} \qquad (115)$$

Această expresie reprezintă ecuaţia unei drepte de forma y = a + bx, unde $x = 1/T$, $y = \lg k$, $a = \lg A$, iar $b = -\frac{E_a}{2.303R}$.

Se poate considera că $\lg k \cong \lg(1/t)$. Dacă se reprezintă grafic variaţia $\lg(1/t)$ în funcţie de 1/T (figura 28), se obţine o dreaptă.

Cunoscând panta dreptei, se poate calcula energia de activare pe baza relaţiei (116), deoarece $b = tg\alpha$.

$E_a = -2.303R \cdot tg\alpha$ (116)

R: constanta generală a gazelor perfecte.

$R = 8.31$ J/mol·K = 1.98 cal/mol·K

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

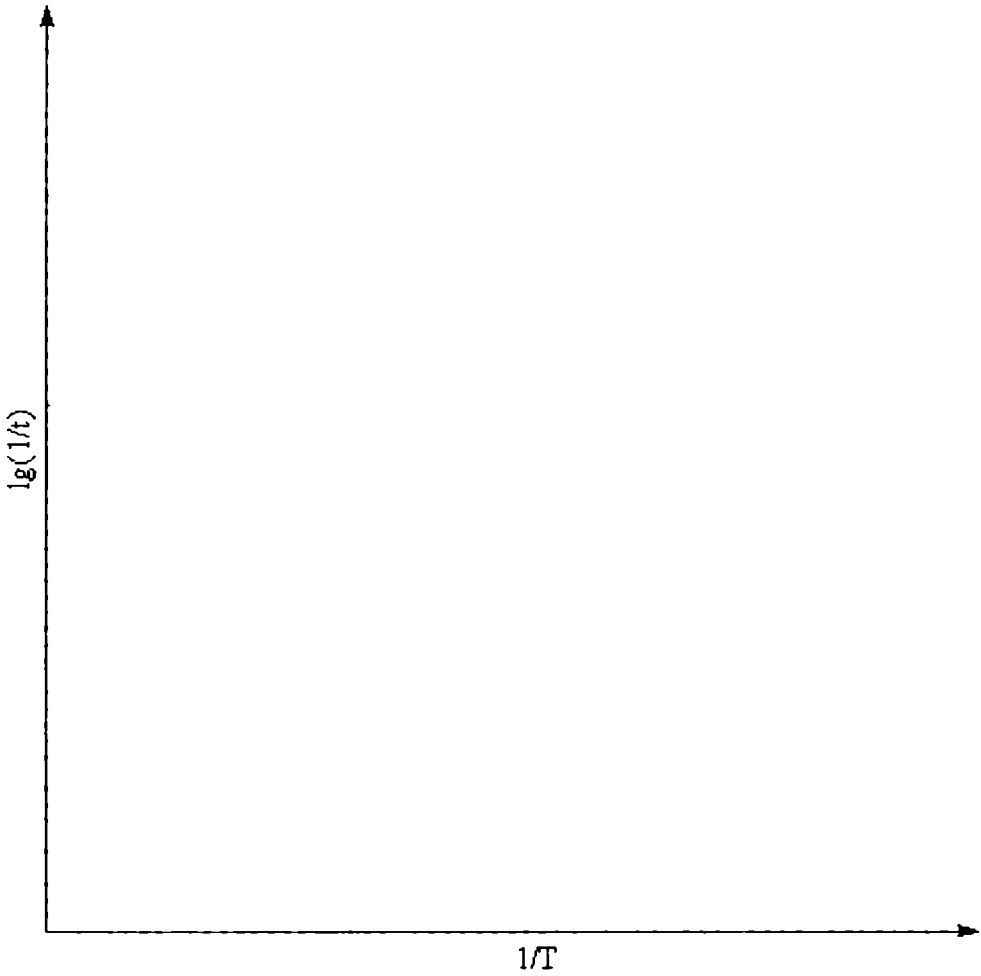


Figura 28. Reprezentarea grafică a variației lg(1/t) în funcție de 1/T

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

8. ECHILIBRUL CHIMIC

După sensul de desfăşurare, reacţiile chimice se clasifică în:

- reacţii ireversibile - reacţiile ce decurg într-un singur sens, continuând până la transformarea integrală a reactanţilor în produşi finali şi la care viteza procesului în sens invers este neglijabilă faţă de viteza procesului în sens direct:

$$A + B \rightarrow C + D$$

- reacţii reversibile sau de echilibru - reacţiile ce decurg în ambele sensuri, cu transformarea parţială a reactanţilor în produşi finali şi la care viteza procesului invers nu diferă prea mult de viteza procesului direct, iar când după un anumit interval de timp se stabileşte starea de echilibru, cele două viteze devin egale:

$$A + B \rightleftharpoons C + D$$

Într-o reacţie reversibilă concentraţia fiecărui reactant descreşte până la atingerea unei concentraţii minime constante, iar concentraţia produşilor de reacţie creşte de la zero până la atingerea unei concentraţii maxime constante, astfel încât se ajunge la o stare a sistemului când concentraţiile reactanţilor şi produşilor rămân constante, fără ca reacţia să înceteze.

Starea unui sistem chimic pentru care în condiţiile date (de temperatură sau presiune) corespunde o anumită compoziţie a amestecului de reacţie, un raport bine determinat între concentraţiile reactanţilor şi produşilor de reacţie, se numeşte stare de echilibru. Într-un sistem aflat în stare de echilibru nu se produce nici o modificare a compoziţiei atât timp cât condiţiile nu se schimbă.

Dacă se consideră reacţia reversibilă:

$$aA + bB \underset{v_2}{\overset{v_1}{\rightleftharpoons}} cC + dD$$

viteza reacţiei directe (v_1) se exprimă prin relaţia:

$$v_1 = k_1[A]^a \cdot [B]^b \qquad (117)$$

iar a reacţiei inverse, prin relaţia:

$$v_2 = k_2[C]^c \cdot [D]^d \qquad (118)$$

k_1, k_2: constantele de viteză corespunzătoare vitezelor v_1 şi v_2;

[A], [B], [C], [D]: concentraţiile molare ale componentelor participante la reacţie;

a, b, c, d: coeficienţii stoechiometrici ai ecuaţiei reacţiei chimice.

Ştiind că la echilibru viteza reacţiei directe este egală cu viteza reacţiei inverse ($v_1 = v_2$) rezultă:

$$k_1[A]^a \cdot [B]^b = k_2[C]^c \cdot [D]^d \qquad (119)$$

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

$$K_c = \frac{k_1}{k_2} = \frac{[C]^c \cdot [D]^d}{[A]^a \cdot [B]^b} \quad (120)$$

K_c: constanta de echilibru a reacției.

Relația (120) a fost stabilită de Guldberg și Waage și reprezintă exprimarea matematică a legii acțiunii maselor: pentru sistemele chimice aflate în echilibru, raportul între produsul concentrațiilor molare ale produșilor de reacție și produsul concentrațiilor molare ale reactanților este constant.

La gaze, starea de echilibru se pune în evidență prin intermediul presiunii parțiale care reprezintă presiunea pe care ar avea-o unul din componenți dacă ar ocupa singur volumul amestecului. Pentru aceasta, se consideră o reacție generală între gaze:

$$aA + bB \rightleftharpoons cC + dD$$

și se notează cu p_A, p_B, p_C, p_D presiunile parțiale ale componenților A, B, C, respectiv D. Se poate scrie în acest caz legea acțiunii maselor:

$$K_p = \frac{p_C^c \cdot p_D^d}{p_A^a \cdot p_B^b} \quad (121)$$

Dacă se ține seama de numărul de moli, se obține o constantă K_n:

$$K_n = \frac{n_C^c \cdot n_D^d}{n_A^a \cdot n_B^b} \quad (122)$$

Notând cu Δn variația numărului de moli în timpul reacției:

$$\Delta n = (c+d) - (a + b) \quad (123)$$

se obține următoarea relație între K_c, K_p și K_n:

$$K_c = \frac{K_p}{(RT)^{\Delta n}} = \frac{K_n}{V^{\Delta n}} \quad (124)$$

R: constanta generală a gazelor perfecte;

T: temperatura absolută (K);

V: volumul total al amestecului.

Dacă reacția se desfășoară fără variația numărului de moli, $\Delta n = 0$, iar $K_c = K_p = K_n$.

Starea de echilibru este influențată de concentrație, presiune și temperatură. Influența diferiților factori asupra stării de echilibru este exprimată prin principiul lui Le Châtelier: dacă asupra unui sistem aflat în echilibru se acționează cu o constrângere exterioară, echilibrul sistemului se deplasează în sensul diminuării constrângerii. Prin modificarea unuia dintre factorii care determină starea de echilibru a unui sistem, echilibrul se deplasează în sensul diminuării atât cât este posibil, a modificării produse.

Astfel, la creșterea concentrației unui component dintr-un sistem chimic aflat în echilibru, echilibrul se deplasează în sensul consumării componentului

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

aflat în exces. Invers, la scăderea concentrației unui component, echilibrul se deplasează în sensul formării unei cantități suplimentare din componentul respectiv. Prin creșterea concentrației unui reactant, echilibrul se va deplasa în sensul consumării excesului de reactant.

La creșterea temperaturii echilibrul se deplasează în sensul favorizării reacției endoterme, iar la scăderea temperaturii echilibrul se deplasează în sensul favorizării reacției exoterme.

Presiunea influențează doar reacțiile desfășurate în fază gazoasă, care au loc cu modificarea numărului de moli. Într-un sistem gazos, variația de volum poate deplasa echilibrul unei reacții chimice. Creșterea presiunii produce deplasarea echilibrului în sensul micșorării volumului, iar scăderea presiunii determină deplasarea echilibrului în sensul măririi volumului.

În prima parte a lucrării de laborator vor fi efectuate câteva reacții de echilibru, iar în partea a doua a lucrării de laborator se va determina constanta de echilibru a reacției de esterificare a acidului acetic cu alcoolul n-propilic.

(1) Reacții de echillibru

Materiale necesare:

- K_2CrO_4 solid și soluție de K_2CrO_4 0.1 M, $K_2Cr_2O_7$ solid și soluție de $K_2Cr_2O_7$ 0.1 M, soluție de HCl 1 M, soluție de NaOH 1 M, soluție de $BaCl_2$ 0.1 M.

- eprubete, stativ pentru eprubete.

- *Echilibrul cromat - bicromat*

Într-o eprubetă se introduc câteva cristale de K_2CrO_4 și se adaugă apă distilată până la dizolvarea acestora. Se constată că prin dizolvarea K_2CrO_4 în apă se formează o soluție galbenă.

Într-o eprubetă se introduc câteva cristale de $K_2Cr_2O_7$ și se adaugă apă distilată până la dizolvarea acestora. Se constată că prin dizolvarea $K_2Cr_2O_7$ în apă rezultă o soluție portocalie.

Într-o eprubetă se introduc 2 mL soluție de K_2CrO_4 0.1 M și se adaugă cu picătura soluție de HCl 1 M, până când soluția devine portocalie. Peste această soluție se adaugă cu picătura soluție de NaOH 1 M, până când soluția devine galbenă.

Se constată existența echilibrului:

$$2CrO_4^{2-} + 2H^+ \rightleftharpoons Cr_2O_7^{2-} + H_2O$$

- *Precipitarea cromatului de bariu*

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

Într-o eprubetă se introduce 1 mL soluție de K_2CrO_4 0.1 M și se adaugă câteva picături de soluție de $BaCl_2$ 0.1 M. Are loc precipitarea $BaCrO_4$, de culoare galbenă:

$$BaCl_2 + K_2CrO_4 = BaCrO_4\downarrow + 2KCl$$

Într-o eprubetă se introduce 1 mL soluție de $K_2Cr_2O_7$ 0.1 M care se acidulează cu câteva picături de soluție de HCl 1 M. Apoi se adaugă câteva picături de soluție de $BaCl_2$ 0.1 M. Se constată că bicromatul de bariu este solubil:

$$BaCl_2 + K_2Cr_2O_7 = BaCr_2O_7 + 2KCl$$

Într-o eprubetă se introduce 1 mL soluție de $K_2Cr_2O_7$ 0.1 M și se adaugă câteva picături de soluție de $BaCl_2$ 0.1 M. În acest caz, în absența acidulării soluției de bicromat se constată că se obține o cantitate foarte mică de precipitat galben de cromat de bariu, ca urmare a prezenței unei mici cantități de ioni cromat în soluția de bicromat, datorită echilibrului cromat-bicromat.

- *Descompunerea iodurii de mercur (II)*

Într-o eprubetă se introduce un vârf de spatulă de HgI_2. Se încălzește eprubeta în flacăra becului de gaz și se constată că prin încălzire HgI_2 de culoare roșie se descompune, transformându-se în Hg_2I_2 de culoare verde, conform ecuației:

$$2HgI_2 \overset{t(^oC)}{\rightleftharpoons} Hg_2I_2 + I_2$$

Prin răcirea conținutului eprubetei are loc reacția inversă.

(2) Determinarea constantei de echilibru a unei reacții de esterificare

Se va determina experimental constanta de echilibru a reacției de esterificare a acidului acetic cu alcoolul n-propilic:

$$H_3C{-}COOH + H_3C{-}CH_2{-}CH_2{-}OH \rightleftharpoons H_3C{-}C(=O){-}O{-}CH_2{-}CH_2{-}CH_3 + H_2O$$

acid acetic (HAc) alcool n-propilic (PrOH) acetat de n-propil (PrAc) apă

Pentru această reacție constanta de echilibru se poate calcula folosind relația (125):

$$K_c = \frac{[PrAc]\cdot[H_2O]}{[HAc]\cdot[PrOH]} \qquad (125)$$

Concentrațiile inițiale ale reactanților vor fi cunoscute. Pentru atingerea stării de echilibru, amestecul de reacție va fi lăsat să reacționeze timp de o săptămână. Pe măsură ce HAc reacționează cu PrOH, aciditatea amestecului de reacție va scădea și va atinge un minim când sistemul se va afla în echilibru. Cantitatea de acid prezentă în sistem va fi determinată prin titrarea acestuia cu soluție de NaOH de concentrație cunoscută în prezența fenolftaleinei ca indicator.

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

Acidul acetic reacţionează cu hidroxidul de sodiu conform ecuaţiei reacţiei chimice:

$CH_3COOH + NaOH = CH_3COONa + H_2O$.

În general, reacţiile de esterificare sunt catalizate de acizii tari. În acest experiment se va utiliza acidul sulfuric cu rol de catalizator. Va fi necesară determinarea cantităţii de catalizator adăugată, deoarece aceasta se va regăsi în amestecul de reacţie la echilibru şi va contribui la conţinutul total de acid al amestecului de reacţie la echilibru. Prin determinarea cantităţii de HAc imediat după amestecarea reactanţilor şi după ce amestecul de reacţie va atinge starea de echilibru, vor fi calculate concentraţiile tuturor speciilor prezente în amestecul de reacţie la echilibru. Apoi se va calcula constanta de echilibru K_c, folosind relaţia (125).

Materiale necesare:

- soluţie de NaOH 0.1 N cu factor cunoscut, soluţie de fenolftaleină, alcool n-propilic, acid acetic glacial, acid sulfuric 6 M;
- cilindru gradat, pahar Erlenmeyer de 125 mL cu dop rodat, 2 biurete, 2 pâlnii, 2 pahare Erlenmeyer de 250 mL, stativ, cleme.

Mod de lucru:

Se măsoară cu un cilindru gradat 14 mL de acid acetic glacial (0.25 moli) care se introduc într-un pahar Erlenmeyer de 125 mL, curat şi uscat. Apoi se adaugă 19 mL alcool n-propilic (0.25 moli). Se acoperă paharul cu un dop rodat sau cu o folie de plastic. Pentru amestecarea reactanţilor va fi necesară agitarea conţinutului paharului Erlenmeyer.

În continuare, se va determina concentraţia acidului acetic în amestecul iniţial de reacţie şi după atingerea echilibrului. De asemenea, după determinarea concentraţiei iniţiale a acidului acetic, se va determina concentraţia de catalizator (acid sulfuric) care va fi adăugat la amestecul de acid acetic şi alcool n-propilic.

(a) Determinarea concentraţiei iniţiale a acidului acetic

Se ia o biuretă şi se spală cantitativ cu apă. Apoi se clăteşte cu soluţia cu care se va umple, pentru a nu fi modificată concentraţia soluţiei utilizată pentru efectuarea titrării. În biuretă se introduce soluţie de hidroxid de sodiu 0.1 N cu factor cunoscut. La umplerea biuretei se va urmări ca tubul efilat să fie plin cu soluţie. Se stabileşte nivelul soluţiei în biuretă astfel încât meniscul inferior al nivelului lichidului în biuretă să fie tangent la diviziunea zero a biuretei.

Se măsoară cu o pipetă cu bulă 1 mL din amestecul iniţial de reacţie şi se introduce într-un pahar Erlenmeyer de 250 mL. Se adaugă 20 mL apă distilată şi 2-3 picături de soluţie de fenolftaleină. Apoi se titrează cu soluţie de hidroxid de sodiu până când soluţia din pahar se colorează în roz. Se citeşte cu atenţie volumul soluţiei de hidroxid de sodiu folosit la titrare.

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

Se ia încă o probă din amestecul inițial de reacție și se repetă titrarea cu soluție de NaOH.

Se notează volumul de soluție de NaOH utilizat pentru a titra 1 mL de amestec de reacție (V_s^1). Diferența dintre volumele de soluție de hidroxid de sodiu utilizate la titrarea celor două probe de amestec inițial de reacție nu trebuie să fie mai mare de 0.1 mL.

(b) Determinarea concentrației acidului sulfuric utilizat drept catalizator

Reacția dintre acidul acetic și alcoolul n-propilic este lentă în absența unui catalizator. Prezența unui acid tare determină o mărire considerabilă a vitezei de reacție. Trebuie cunoscută concentrația acestuia în amestecul inițial de reacție, deoarece acesta se va regăsi în sistem și după atingerea echilibrului.

În paharul Erlenmeyer care conține amestecul de reacție (acid acetic și alcool n-propilic) vor fi adăugate 10 picături de H_2SO_4 6 M. Imediat se măsoară cu o pipetă cu bulă două probe de câte 1 mL din amestecul de reacție care conține și catalizator și se introduce fiecare probă în câte un pahar Erlenmeyer de 250 mL. Apoi se adaugă în fiecare pahar ce conține probe din amestecul de reacție câte 20 mL apă distilată și 2-3 picături de soluție de fenolftaleină. Se titrează fiecare probă cu soluție de hidroxid de sodiu până când soluția din pahar se colorează în roz. Se notează volumul soluției de hidroxid de sodiu folosit la titrarea unei probe de 1 mL amestec de reacție inițial și catalizator (V_s^2).

Este necesar ca probele din amestecul de reacție și catalizator să fie luate cât mai repede, deoarece acidul acetic începe să reacționeze cu alcoolul n-propilic.

(c) Determinarea concentrației acidului acetic după atingerea echilibrului.

Amestecul de reacție va fi lăsat să reacționeze timp de o săptămână, astfel încât să se atingă starea de echilibru.

Pentru a determina concentrația acidului acetic după atingerea echilibrului, se măsoară cu o pipetă cu bulă două probe de câte 1 mL din amestecul de reacție la echilibru și se introduce fiecare probă în câte un pahar Erlenmeyer de 250 mL. Se va sesiza modificarea mirosului caracteristic acidului acetic din amestecul de reacție inițial. Apoi se adaugă în fiecare pahar ce conține probe din amestecul de reacție la echilibru câte 25 mL apă distilată și 2-3 picături de soluție de fenolftaleină. Se titrează fiecare probă cu soluție de hidroxid de sodiu până când soluția din pahar se colorează în roz. Se citește cu atenție volumul soluției de hidroxid de sodiu folosit la titrare. Se notează volumul soluției de hidroxid de sodiu folosit la titrarea unei probe de 1 mL amestec de reacție la echilibru (V_s^3).

Datele experimentale și rezultatele vor fi trecute într-un tabel, după modelul tabelului 39.

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

Tabelul 39. Datele experimentale şi rezultatele obţinute în urma efectuării experimentului "Determinarea constantei de echilibru a reacţiei dintre acidul acetic şi alcoolul n-propilic"

Concentraţia soluţiei de NaOH utilizată la titrare ($c_{N\,(reală)} = C_{N\,(teoretică)} \cdot F$)	
Volumul de soluţie de NaOH utilizat la titrarea unei probe de 1 mL amestec iniţial de reacţie (fără catalizator), V_s^1 (mL)	Proba 1: Proba 2: Media:
Concentraţia acidului acetic în amestecul de reacţie iniţial, $[HAc]_{iniţial} = a\ (mol \cdot L^{-1})$	
Concentraţia alcoolului n-propilic în amestecul de reacţie iniţial, $[PrOH]_{iniţial} = a\ (mol \cdot L^{-1})$	
Volumul de soluţie de NaOH utilizat la titrarea unei probe de 1 mL amestec iniţial de reacţie şi catalizator, V_s^2 (mL)	Proba 1: Proba 2: Media:
Volumul de soluţie de NaOH necesar pentru titrarea catalizatorului H_2SO_4 dintr-o probă de 1 mL de amestec iniţial de reacţie şi catalizator: $V_s^c = V_s^2 - V_s^1$ (mL)	
Volumul de soluţie de NaOH utilizat la titrarea unei probe de 1 mL amestec de reacţie la echilibru, V_s^3 (mL)	Proba 1: Proba 2: Media:
Volumul de soluţie de NaOH necesar pentru titrarea unei probe de 1 mL amestec de reacţie la echilibru care ar conţine doar acid acetic: $V_s^e = V_s^3 - V_s^c$	
Concentraţia acidului acetic în amestecul de reacţie la echilibru, $[HAc] = x\ (mol \cdot L^{-1})$	
Concentraţia alcoolului n-propilic în amestecul de reacţie la echilibru, $[PrOH] = x\ (mol \cdot L^{-1})$	
Concentraţia acetatului de n-propil în amestecul de reacţie la echilibru, $[PrAc] = a - x\ (mol \cdot L^{-1})$	
Concentraţia apei în amestecul de reacţie la echilibru, $[H_2O] = a - x\ (mol \cdot L^{-1})$	
Constanta de echilibru, K_c	

Cunoscând volumul de soluţie de NaOH utilizat pentru a titra 1 mL de amestec de reacţie iniţial (V_s^1) şi concentraţia soluţiei de NaOH, se poate calcula concentraţia acidului acetic din amestecul de reacţie. Pentru aceasta, se va calcula număr de moli de NaOH utilizaţi la titrare (n_{NaOH}):

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

$$n_{NaOH} = \frac{m_{d\ NaOH}}{M_{NaOH}} \quad (126)$$

$m_{d\ NaOH}$: masa de NaOH din V_s^1 mL soluție de NaOH de concentrație c_N, cu factorul F;

M_{NaOH}: masa moleculară a NaOH.

Ținând cont de faptul că 1 mol de NaOH reacționează cu 1 mol de acid acetic, numărul de moli de NaOH (n_{NaOH}) va fi egal cu numărul de moli de acid acetic ($n_{acid\ acetic}$). Concentrația molară inițială a soluției de acid acetic va fi:

$$[HAc]_{initial} = \frac{n_{acid\ acetic}}{V_{proba}} \quad (127)$$

V_{proba} = 1 mL = 0.001 L.

Deoarece amestecul inițial de reacție conține cantități echimolare de acid acetic și alcool n-propilic (câte 0.25 moli), în acest amestec concentrația acidului acetic va fi egală cu cea a alcoolului n-propilic.

În continuare, se va calcula volumul de soluție de NaOH necesar pentru titrarea catalizatorului H_2SO_4 dintr-o probă de 1 mL de amestec inițial de reacție și catalizator (V_s^c). Deoarece probele din amestecul inițial de reacție și catalizator conțin aceeași cantitate de acid acetic existentă și în amestecul inițial de reacție, volumul de soluție de NaOH necesar pentru titrarea catalizatorului H_2SO_4 dintr-o probă de 1 mL de amestec inițial de reacție și catalizator va fi:

$$V_s^c = V_s^2 - V_s^1 \quad (128)$$

Cunoscând volumul soluției de NaOH utilizat la titrarea unei probe de 1 mL amestec de reacție la echilibru, V_s^3 (mL) și volumul de soluție de NaOH necesar pentru titrarea catalizatorului H_2SO_4 dintr-o probă de 1 mL de amestec inițial de reacție și catalizator (V_s^c), se va calcula volumul de soluție de NaOH necesar pentru titrarea unei probe de 1 mL amestec de reacție la echilibru care ar conține doar acid acetic (V_s^e):

$$V_s^e = V_s^3 - V_s^c \quad (129)$$

Cunoscând volumul și concentrația soluției de NaOH utilizată pentru titrarea acidului acetic dintr-o probă de 1 mL amestec de reacție la echilibru, se poate calcula concentrația de acid acetic la echilibru, în mod asemănător celui prezentat pentru calcularea concentrației molare inițiale a soluției de acid acetic.

Deoarece amestecul inițial de reacție conține cantități echimolare de acid acetic și alcool n-propilic (câte 0.25 moli), concentrația alcoolului n-propilic în amestecul de reacție la echilibru va fi egală cu concentrația acidului acetic în amestecul de reacție la echilibru. Cunoscând concentrațiile acidului acetic și alcoolului n-propilic la echilibru, pot fi calculate concentrațiile acetatului de n-propil și apei la echilibru:

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

	HAc	+	PrOH	⇌	PrAc	+	apă
Inițial	a		a		0		0
Consumat	a - x		a - x		0		0
Echilibru	x		x		a - x		a - x

a: concentrația acidului acetic în amestecul de reacție inițial ($mol \cdot L^{-1}$);
x: concentrația acidului acetic în amestecul de reacție la echilibru ($mol \cdot L^{-1}$).

În final, cunoscând concentrațiile reactanților și produșilor de reacție la echilibru se poate calcula constanta de echilibru K_c, folosind relațiile (125) și (126).

$$K_c = \frac{(a - x)^2}{x^2} \qquad (126)$$

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

BIBLIOGRAFIE

1. M. Negoiu, T. Roşu, A. Emandi, M. Călinescu - "Chimie anorganică - caiet de lucrări practice", Editura Universităţii din Bucureşti, Bucureşti, 1994
2. G. H. Weiss, R. K. Wisner, T. G. Greco – "Experiments in General Chemistry", Macmillan Publishing Company, New York, 1985
3. A. Gulea, I. Sandu, M. Popov - "Lucrări practice de chimie anorganică (Îndrumar) ", Editura Ştiinţa, Chişinău, 1994
4. N. G. Klucinikov - "Manual de sinteză anorganică" (traducere din limba rusă), Editura Tehnică, Bucureşti, 1955
5. B. Z. Shakhahashiri - "Chemical demonstrations: a handbook for teachers of chemistry", The University of Wisconsin Press, Wisconsin, 1983
6. Z. Vasilyeva, A. Granovskaya, A. Taperova - "Laboratory manual for general and inorganic chemistry", Mir Publishers, Moscow, 1988
7. J. Page, E. A. Robinson, M. E. Brereton - "Principii şi experienţe", Editura Tehnică, Bucureşti, 1972
8. R. Ripan, I. Ceteanu - "Manual de lucrări practice de chimie anorganică", vol. I, Editura de Stat Didactică şi Pedagogică, Bucureşti, 1961
9. R. N. Petrucci - "General chemistry: principles and modern aplications", Third edition, Macmillan Publishing Co. Inc., New York, 1982
10. D. Bovi, G. Favero - "Chimica – scienza sperimentale", Gruppo Editoriale Fabbri, Bombiani, Sonzogno, Etas S.p.a., Milano, 1988
11. D. Negoiu - "Tratat de chimie anorganică", vol. I, Editura Tehnică, Bucureşti, 1972
12. E. Beral, M. Zapan - "Chimie anorganică", Editura Tehnică, Bucureşti, 1974
13. L. Stoica, I. Constantinescu, V. T. Mărculeţiu - "Chimie generală în exerciţii, probleme şi teste", Editura Didactică şi Pedagogică, Bucureşti, 1993
14. L. Vlădescu, I. Baciu - "Lucrări practice în sprijinul elevilor ce se pregătesc pentru concursuri şi olimpiade de chimie", Editura Didactică şi Pedagogică, Bucureşti, 1993
15. D. J. Pietrzyk, C. W. Frank - "Chimie analitică" (traducere din limba engleză de V. Simion), Editura Tehnică, Bucureşti, 1989
16. R. Pomoje-Marcu, L. Magyar – "Probleme de chimie anorganică", Editura Tehnică, Bucureşti, 1994
17. I. Gănescu, C. Pătroescu, M. Răileanu, S. Florea, A. Ciocioc, G. Brânzan - "Chimie pentru definitivat", Editura Didactică şi Pedagogică, Bucureşti, 1989

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

18. G. Niac, V. Voiculescu, I. Bâldea, M. Preda - "Formule. Tabele. Probleme de chimie fizică", Editura Dacia, Cluj-Napoca, 1984
19. D. Todor, V. Dumitrescu, F. Dăneţ - "Chimie analitică şi analiză instrumentală - lucrări practice, volumul II, partea I-a: Metode optice de analiză", Centrul de multiplicare al Institutului Politehnic din Bucureşti, Bucureşti, 1988
20. L. Vlădescu, I. Cazacu - "Chimie analitică şi analiză instrumentală - lucrări practice, volumul II, partea a II-a: Metode de separare", Centrul de multiplicare al Institutului Politehnic din Bucureşti, Bucureşti, 1989
21. D. Zăvoianu, C. Bornaz, O. Cuza, A. Nicolae - "Lucrări practice de chimie organică", Editura Universităţii din Bucureşti, Bucureşti, 1994
22. V. Şunel, G. I. Rusu, M. Rusu, I. Căplănuş - "Substanţe chimice utilizate în laboratoare", Editura Universităţii Al. I. Cuza din Iaşi, Iaşi, 1993

VERIFICAT 2017

BIBLIOTECA CENTRALĂ UNIVERSITARĂ "CAROL I" BUCUREŞTI
https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

Tiparul s-a executat sub cda nr. 1128/2003
la Tipografia Editurii Universității din București

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

N 973-575-829-6

Lei 73000

7.30

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro